



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사학위논문

투명 전도성 산화물 (Ba,La)SnO₃의 저온
전하 수송 특성과 고온 열 안정성에 대한 연구

Low temperature electron transport properties and
high temperature thermal stability studies on the
transparent conducting oxide (Ba,La)SnO₃

2012년 8월

서울대학교 대학원

물리천문학부

이 웅 재

투명 전도성 산화물 (Ba,La)SnO₃의 저온
전하 수송 특성과 고온 열 안정성에 대한 연구

Low temperature electron transport properties and
high temperature thermal stability studies on the
transparent conducting oxide (Ba,La)SnO₃

지도 교수 김 기 훈

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함
2012 년 8 월

서울대학교 대학원
물리천문학부
이 웅 재

이웅재의 이학석사 학위논문을 인준함
2012 년 6 월

위 원 장 _____ 김 대 식 _____ (인)

부위원장 _____ 김 기 훈 _____ (인)

위 원 _____ 차 국 린 _____ (인)

초 록

투명 전도성 산화물(Transparent conducting oxide : TCO)은 높은 전기 전도도와 함께 가시광 영역에서 높은 광학적 투과도를 가지는 물질로서, 광전자 산업 등의 전극등에 널리 사용되어지고 있다. 이러한 TCO 물질에서 더 나아가 능동 소자(active functions) 구현에 대한 노력이 투명 산화물 반도체(transparent oxide semiconductors : TOSs) 물질로 확장되고 있다.

본 연구에서는 La이 0.1-1 % 치환된 페로브스카이트계 $\text{BaSnO}_3[(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3]$ 의 저온 전하 수송현상과 고온에서의 열적 안정성에 대하여 연구하였다. 먼저 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정을 플렉스 방법을 이용, 약 1 mm 크기로 성장하여 투명한 성질을 가지는 것을 확인하였으며, 2-300 K 온도구간과 최대 9 Tesla 자기장을 이용한 홀 측정을 하여 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정의 운반자 밀도, 이동도 그리고 비저항을 계산하였다. 위의 실험을 통하여 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 물질이 우수한 전기 전도도와 투과도를 가지면서, 지금까지 알려진 산화물 가운데 가장 높은 전자 이동도인 $320\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 가지는 것을 확인하였다.

고온에서 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 의 안정성을 확인하기 위하여 Pulsed Laser Deposition(PLD)으로 $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판 위에 에피탁시알(Epitaxial) 증착시킨 $\text{Ba}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnO}_3$ 박막(BLSO/STO)과 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정을 이용하여 300-870 K 온도구간에서 산소, 아르곤 가스 분위기를 조성해주면서 실시간 저항 측정을 하였다.

위의 실험을 통하여 고온을 경험한 후의 BLSO/STO의 저항 변화가 약 10 % 정도로, 대표적인 TCO 물질인 ZnO:Al의 저항 변화도보다 10^2-10^6 배 정도 안정한 것을 확인하였다.

또한 BLSO/STO가 아르곤 가스 분위기하의 일정 온도에서 exponentially 감소하는 저항 변화를 낳을 경계와 부피에서의 산소 확산으로 설명할 수 있는데, 이를 통하여 (Ba,La)Sn₃ 물질이 두 개의 확산 풀림 시간과 확산 상수를 가진다는 것을 예상할 수 있다. 위의 방법으로 측정한 (Ba,La)SnO₃ 물질의 확산 상수가 기존에 알려진 페로브스카이트 계열 물질 가운데 가장 작은 값을 가진다는 것을 확인하였다.

이러한 높은 이동도, 전도도, 투과도와 고온에서의 우수한 열적 안정성을 보이는 (Ba,La)SnO₃가 향후 고온 투명 산화물 반도체 소자로 응용됨을 기대해 볼 수 있다.

주요어 : 투명 전도성 산화물, 페로브스카이트, 바륨스테네이트, 이동도, 수송현상

학 번 : 2010-23150

Contents

Abstract(Korean)	iii
Contents	v
List of figures	viii
List of tables	x
Chapter 1. Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Outline of the thesis	5
Chapter 2. Fundamentals	7
2.1 Transparent conducting oxides(TCOs) and transparent oxide semiconductors(TOSs)	7
2.1.1 Tin–doped indium oxide(ITO)	7
2.1.2 Aluminum doped zinc oxide(AZO)	9
2.1.3 Lanthanum doped BaSnO ₃ [(Ba,La)SnO ₃]	10
2.2 Electrical properties : basic concepts	14
2.2.1 Carrier concentration	15

2.2.2 Carrier mobility	17
2.3 Optical properties	22
2.3.1 Absorption edge : band gap energy (E_g)	22
Chapter 3. Experimental procedure	25
3.1 Single crystals growth	25
3.2 Preparation of measurements	30
Chapter 4. Results and discussion	35
4.1 Hall measurements	35
4.2 Resistivity measurements at the high temperature	40
4.2.1 Epitaxial $\text{Ba}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnO}_3$ film grown on $\text{SrTiO}_3(001)$	40
4.2.2 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ single crystals	45
Chapter 5. Conclusion	52
Reference	55
Appendix – Design and fabrication of a new type of a microcalorimeter for enhanced sensitivity	58
1. Introduction	58
2. Simulation	60

3. Fabrication	65
4. Properties of typeIV microcalorimeter	69
Abstract	71

List of figures

[2-1] BaSnO ₃ which shows cubic perovskite structure	12
[2-2] Band structure of BaSnO ₃	13
[3-1] Flux growth method and grown (Ba,La)SnO ₃ single crystals	27
[3-2] X-ray powder diffraction pattern of BaSnO ₃ and (Ba,La)SnO ₃ single crystals	28
[3-3] Transparent BaSnO ₃ and (Ba,La)SnO ₃ single crystals	29
[3-4] Five-point contact on (Ba,La)SnO ₃ single crystal and four-probe contact on BLSO/STO film	33
[3-5] High temperature transport setup	34
[4-1] Carrier density dependent resistivity and mobility of (Ba,La)SnO ₃ single crystals	38
[4-2] Temperature dependent carrier density, mobility and resistivity of (Ba,La)SnO ₃ single crystals	39
[4-3] <i>In-situ</i> resistance and temperature measurement result of BLSO/STO film along high temperature	46
[4-4] Resistance versus temperature of BLSO/STO film ..	47

[4-5] Resistance of BLSO/STO film at the various temperature with argon atmosphere.....	48
[4-6] Resistivity fitting along both one tau and two tau ...	49
[4-7] Diffusion relaxation time and diffusion constants of BLSO/STO film	50
[4-8] <i>In-situ</i> resistance measurement result of (Ba,La)SnO ₃ single crystals at 600 °C	51
[A-1] Structure comparision between typeIII and typeIV microcalorimeter.....	63
[A-2] Simulation result of both typeIII and typeIV microcalorimeter.....	64
[A-3] Fabrication of typeIV microcalorimeter.....	68
[A-4] Physical properties of typeIV microcalorimeter.....	70

List of tables

[1–1] Carrier density, conductivity, band-gap and mobility of some TCOs	4
--	---

Chapter. 1

Introduction

1.1 Background

최근 높은 전기 전도도와 가시광선 영역에서 높은 광학 투과율을 가지고, 적외선 영역에서 높은 반사율을 보여주는 투명 전도성 산화물(Transparent Conducting Oxides : TCOs) 물질이 광전자 산업에서 널리 사용되어지고 있다[1]. 첫 번째 TCO 물질은 1907년 Badeker에 의하여 보고된 cadmium oxide(CdO) 박막이다[2]. 과거 TCO 물질에 대한 연구들은 순전히 과학적 관심의 대상으로 연구되어왔지만, 1960년대 TCO 물질의 응용 가능성에 동기 부여를 받아서 상당한 기술적 진보가 이루어졌다. 현재 TCO 박막은 광전자 소자(평판디스플레이, 태양전지)에서 투명전극 등으로 사용되어지고 있다[3,4].

지난 수십 년 동안 indium oxide, tin oxide, zinc oxide와 이 물질들의 양이온 자리에 높은 valency 양이온들을 치환한 물질들에 대한 연구가 활발히 진행되었다[5,6,7]. 위에 언급한 TCO

물질들은 모두 n형 반도체로서 물질의 미세구조, 화학량론 그리고 불순물의 양에 따라 물성의 변화가 매우 심하다. 표 1.1은 대표적인 TCO 물질의 몇 가지 특성을 정리한 것으로서 기본적으로 n형 TCO 물질들이며 운반자 농도에 따른 전도도와 밴드갭, 이동도를 보여준다. 이러한 TCO 물질 가운데에서 Sn이 치환된 indium oxide(ITO)의 전기적 특성이 가장 우수하다[14]. Sn^{4+} 가 In^{3+} 자리에 치환되면 전도대(conduction band) 아래에 donor level을 형성하게 되어 가전자대(valence band)의 전자들이 전도대로 여기될 수 있게 기여한다. Sn^{4+} 불순물의 양이 증가할수록 donor level과 전도대가 융합하여 Fermi 준위가 전도대 위쪽에 형성되게 되면서 높은 전기 전도도를($\sim 1 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$) 가지게 된다. 하지만 이런 높은 전도 특성을 가지는 ITO는 값 비싼 In 문제와 함께 전 세계적인 매장량 한계를 가지고 있다. 이를 해결하기 위한 많은 대체 TCO 물질이 있는데 대표적으로 aluminum이 치환된 zinc oxide(AZO)가 그 중 하나이다. AZO는 저렴한 가격과 함께 독성을 띄지 않으면서 ITO에 견줄만한 높은 전기적, 광학적 특성을 가지고 있다. 하지만 이러한 AZO 물질도 고온에서 저항 변화가 굉장히 심한 문제점을 가지고 있어서 고온 공정이 필요한 투명 산화물 반도체(Transparent Oxide Semiconductors : TOSs)의 소자로 사용되기에는 큰 문제점을 가지고 있다.

이러한 TCO 물질에서 더 나아가 능동소자(active functions) 제작에 대한 노력이, TOSs 물질로 확장 되고 있다. 현재 TOSs로서 ZnO 기반 *pn* junctions[11], field effect transistors[11]

그리고 UV 스펙트럼의 레이저[12]에 대한 결과 등이 있다. 또한 ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO 이종구조(heterostructure)의 표면에서 strain을 잘 조절하여 2-DEG(two dimensional electron gas)와 양자 홀(quantum hall) 효과 관측에 대한 보고가 되어 있다[13].

새로운 TOSs 소자 연구로서 넓은 밴드갭과, 운반자 치환이 쉽게 되어 이동도를 높일 수 있는 금속 산화물 물질이 향후 TCOs와 TOSs 연구에 큰 기여를 할 것으로 예상된다.

TCOs	Carrier density (cm^{-3})	Conductivity (Scm^{-1})	Band-gap (eV)	Mobility (cm^2/Vs)
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	5×10^{20}	$\sim 1 \times 10^4$	2.6–3.2	~ 52
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	1×10^{20}	$\sim 5 \times 10^4$	3.6	~ 23
$\text{SnO}_2:\text{F}$	5×10^{20}	$\sim 2 \times 10^4$	3.6	~ 23
$\text{ZnO}:\text{Al}$	5×10^{20}	$\sim 3 \times 10^3$	3.3	~ 44
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	1×10^{21}	$\sim 1 \times 10^2$	3.3	~ 23
Cd_2SnO_4	9×10^{20}	$\sim 8 \times 10^3$	3.3	~ 55

표 1-1 대표적인 TCO 물질들에 대한 운반자농도, 전도도, 밴드갭과 이동도. ITO의 전도도와 이동도가 가장 우수하다는 것을 알 수 있다[5,6,7,8,9,10].

1.2 Outline of the thesis

이 논문에서는 n형 TCOs와 TOSs 물질인 La이 치환된 BaSnO_3 물질에 대하여, 2–870 K 온도 구간에서 전기적 수송 현상에 대한 실험과 분석을 하였다. 2장에서는 먼저 TCOs와 TOSs에 대해서 알아보고, 대표적인 물질인 ITO와 AZO에 대해서 설명할 것이다. 여기서 AZO의 고온에서 열적 불안정도가 심하다는 점과 함께, 기존에 다른 연구진에서 연구해온 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 물질에 대하여 소개할 것이다. 또한 TCOs 물질에서 나타나는 물리적인 특성에 대해서 설명할 것이다.

3장의 실험 과정에서는 먼저 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정 성장 방법을 설명할 것이다. 성장 시킨 단결정을 이용하여 전도도와 이동도를 구하기 위한 측정 준비과정과 방법에 대하여 설명할 것이다. 또한 600 °C 이하의 고온에서 BLSO/STO 박막과 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정의 열적인 안정성을 확인하기 위한 고온 *in-situ* 저항 측정 방법에 대해서 설명 할 것이다.

4장 결과와 토론에서는 성장 시킨 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정을 홀 측정을 하여 구한 전도도와 이동도를 설명하고, 이동도의 경향을 ionized impurity 산란을 이용하여 분석할 것이다. 또한, BLSO/STO 박막을 이용하여 (430–580 °C) 구간에서 산소와 아르곤 분위기를 번갈아 조성해 주면서 실시간 저항 측정을 하였으며, 이에 따라 BLSO/STO 박막의 저항 변화가 10 % 정도로

굉장히 안정한 것을 보여줄 것이다.

430–580 °C 온도구간, 아르곤 가스 분위기에서 저항 변화를 두 개의 확산 풀림 시간(diffusion relaxation time)을 이용, 피팅하여, 두 개의 확산 상수(diffusion constant)를 도출 하였다. 이를 통하여 BLSO/STO 박막의 산소 확산 통로가 부피와(volume) 낱알 경계(grain boundary)의 두 곳이라고 예상한다. 이에 따른 확산 상수 값이 기존에 알려진 페로브스카이트 가운데 가장 낮은 값을 가진다는 것을 확인하였다. 반면에 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 경우 600 °C 산소 분위기에서 저항 변화가 거의 없는 것처럼 나오고, 아르곤 분위기에서 저항이 서서히 증가하는 것처럼 보이는 것에 대하여 토의할 것이다.

5장에서는 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 성장과, 성장시킨 단결정을 이용하여 2–870 K 온도 구간에서 저항과 홀 측정한 결과에 대해서 정리하며 (Ba,La)SnO₃ 물질의 TCOs와 TOSs로의 응용 가능성을 비춰볼 것이다.

Chapter 2.

Fundamentals

2.1 Transparent conducting oxides(TCOs) and transparent oxide semiconductors(TOSs)

2.1.1 Tin-doped indium oxide(ITO)

대표적인 TCO 물질로서 Sn이 치환된 indium oxide(ITO)가 있다. ITO는 현존하는 TCO/TOS 물질 가운데 가장 널리 사용되어지고 있으며, 높은 전도도, 이동도, 투과도와 함께 비교적 쉽게 제작 가능한 특징을 가지고 있다[14]. ITO 박막은 벌크 In_2O_3 와 같은 bixbyite 결정구조(혹은 c-type rare earth oxide structure)를 가진다. ITO 박막의 물성을 이해하기 위해서는 먼저 In_2O_3 의 밴드 구조를 이해해야 한다. In_2O_3 는 전도대가 $\text{In}:5s$ 전자들로 구성되고 가전자대는 $\text{O}^{2-}:2p$ 전자들로 구성된다[14]. 적은 양의 Sn 불순물이 치환될 경우 donor 준위가 전도대 바로

아래 형성되어 페르미 준위가 donor 준위와 전도대 사이에 위치하게 된다. In 불순물의 양이 임계밀도 n_c (Mott's criterion $n_c = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 이상으로 많아지면 전도대의 일부가 채워지게 되고, 전자-전자(electron-electron), 전자-불순물(electron-impurity) 산란의 요인이 된다.

일반적으로 In_2O_3 는 산소 공핍이 있는데, 이러한 산소 공핍은 두개의 전자를 제공하여 전도대 바로 아래에 donor 준위를 형성하게 된다. 여기에 Sn이 치환되면 Sn:5s 준위와 전자 공핍으로의 준위가 전도대 아래에 동시에 형성되어 전기 전도의 주요 통로가 된다. 또한 ITO 전도대의 dispersive한 밴드구조는 작은 유효질량을 가지게 되고 그에 따라 높은 이동도 값($\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)을 보여준다[14].

ITO는 가시광선 영역(390–750 nm)에서 80–90 %의 높은 투과도를 보여준다[15]. 하지만 낮은 파장 영역에서 interband transitions이, 상대적으로 높은 파장 영역에서 free carrier absorption이 일어나, 이 파장영역에서는 빛이 투과하지 못하고 흡수된다.

2.1.2 Aluminum-doped zinc oxide(AZO)

TCO 물질로서 우수한 특성을 가지고 있는 ITO는 indium의 고갈 문제로 인하여 다른 대체 물질이 필요한 상황이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 여러 대체 물질 가운데, aluminum이 치환된 zinc oxide(AZO)가 활발히 연구되어, 현재 n-형 TCO 전극으로 널리 사용되고 있다. Zinc-oxide는 육사고날 울짜이즈(hexagonal wurtzite) 결정구조로서 약 3.3 eV의 밴드갭을 가지면서, 가시광 영역에서 높은 투과도를 보여준다. 또한 aluminum을 치환한 AZO의 경우 ITO를 대체할 정도의 높은 전도도, 이동도, 투과도를 가진다[7]. Zinc-oxide에서 일반적으로 존재하는 산소 공핍이 전도대 바로 아래에 donor 준위를 형성시키고, 동시에 전도대 아래에 치환되어 형성된 aluminum 준위와 함께 전자의 여기를 도와주어 높은 전도도를 가지게 한다.

하지만 AZO는 고온에서 (100 °C 이상) 굉장히 나쁜 열적 안정도를 가진다. ZnO의 경우 약 500 °C에서 annealing 후의 저항 증가가 약 10^{11} % 이고[16], AZO 박막의 경우 박막의 성장 조건에 따라 차이가 있지만 400 °C에서 annealing 후의 저항 증가가 대략 10^3 - 10^6 % 정도로 열적으로 굉장히 불안정하다[17]. 이러한 고온에서의 열적 불안정은 ZnO 또는 AZO 박막 표면에서의 산소 출입이 자유로워서, 그에 따른 운반자 농도가 변하여 저항 변화가

심하게 생기는 것으로 예측된다. ZnO 계열 물질의 고온 저항증가에 대한 보다 더 근본적인 원인 분석과, 해결방법에 대한 연구가 필요한 상황이다.

2.1.3 Lanthanum-doped BaSnO₃

현재 우리는 Lanthanum(La)이 치환된 BaSnO₃ 물질이 새로운 TCO/TOS 로 사용될 가능성에 대해서 활발한 연구를 진행 하고 있다. BaSnO₃는 ideal cubic perovskite 결정구조($pm\bar{3}m$ space group)이며[그림 2-1], Sn-O-Sn 결합각이 거의 180° 이고, 약 4.1 Å의 격자 상수를 가진다. 또한 비교적 넓은 3.1 eV의 밴드갭을 가짐으로서 가시광선 영역에서 투명한 성질을 가진다[18].

지금까지 BaSnO₃는 고온에서 굉장히 안정한 물질로 알려져 왔으며, 고온 초전도체의 나노입자 pinning center와 고온 가스 센서 등에 사용되어지고 있다[19,20,21]. 그림 2-2는 BaSnO₃의 밴드 구조를 보여준다. 우리는 WIEN2k code의 full-potential augmented plane wave (FPAPW)[22], generalized gradient approximation (GGA)[23] 방법과 k-point 1000개를 이용하여 BaSnO₃의 밴드 구조를 계산하였다. 그림 2-2의 밴드구조를 통하여 BaSnO₃의 전도대가 In₂O₃ 전도대[14] 와 비슷하게 상당히

dispersive한 것을 알 수 있다. 이러한 dispersive한 전도대로 인해 BaSnO_3 물질이 작은 유효질량을 가지게 되어, 높은 이동도를 가질 것으로 예측한다.

BaSnO_3 의 Ba^{2+} 자리에 La^{3+} 를, Sn^{4+} 자리에 Sb^{5+} 를 치환하여 전도성을 띄게 할 수 있다. 2008년 중국의 연구진에서 BaSnO_3 의 Ba 자리에 La이 치환된 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$, Sn자리에 Sb가 치환된 $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_3$ 박막을 에피탁시알(epitaxial) 증착 후, 전하 수송 연구를 하였고, 이를 토대로 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 물질의 TCOs 로 사용될 가능성에 대해 보고한 바 있다[24]. 하지만 이 논문에서는 이동도가 $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하로 굉장히 낮은 값을 보여주었다. 이러한 낮은 이동도를 포함한 전하 수송 결과는 증착된 물질의 화학량론(stoichiometry)이 다르거나, 낱알 경계(grain boundary) 산란 등의 영향을 받아, 정확한 결과가 아닌 것으로 예상한다. 이러한 전하 수송결과의 사실 확인을 위하여, 질 좋은 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정 및 박막 성장과 함께, 정확한 전하 수송 연구를 하는 것이 매우 중요하다.

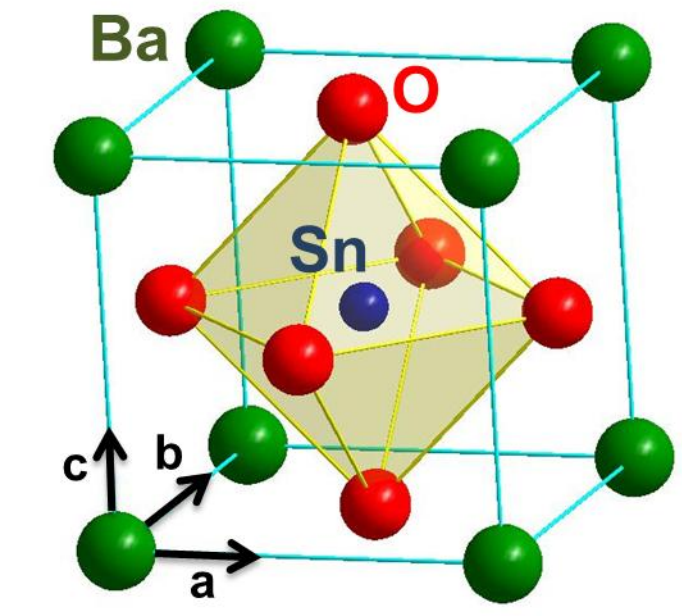


그림 2-1 Cubic perovskite 구조의 BaSnO_3

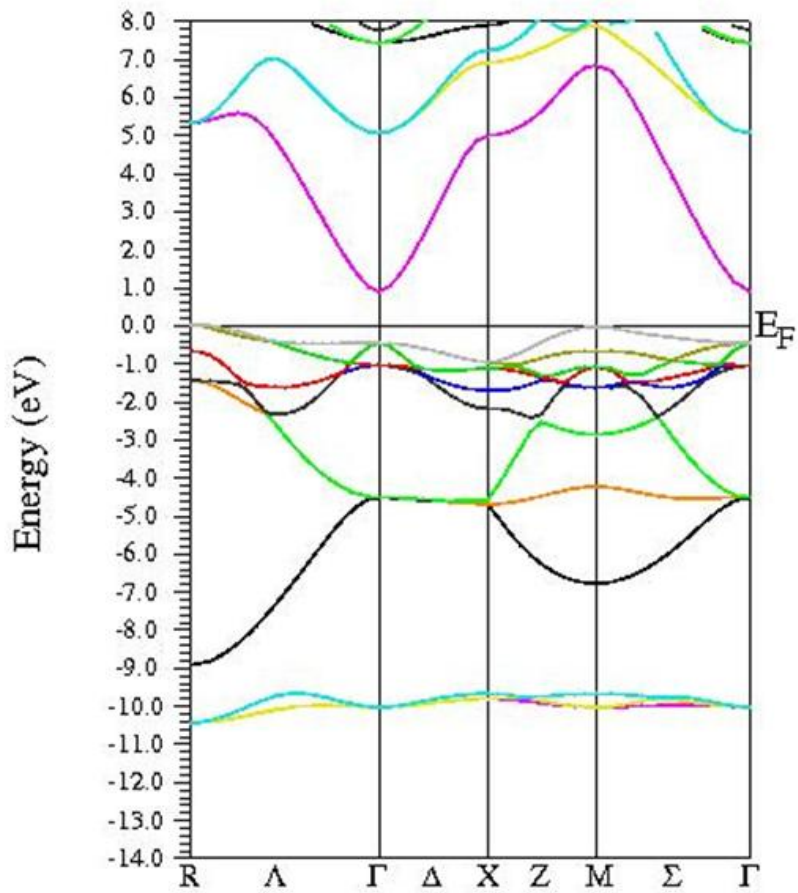


그림 2-2 BaSnO₃ 의 밴드 구조. 전도대의 밴드폭이 약 5 eV로 굉장히 넓고 dispersive한 밴드를 가진다. dispersive한 밴드는 작은 유효 질량과 함께 큰 이동도를 가질 수 있다.

2.2 Electrical properties : basic concepts

일반적으로 투명 산화물 반도체의 전기적 특성은 화학량론과 불순물의 양에 의해 결정된다. TCO 고유의 투명한 성질을 가지기 위해서는 약 3.1 eV 이상의 밴드갭을 가져야 한다. 일반적으로 넓은 밴드갭을 가지는 반도체 물질은 전도도가 좋지 않기 때문에, 다른 방법을 이용하여 높은 전도도를 유도하는 것이 중요하다. 전도도를 높이는 방법에는 두 가지가 있는데 바로 산소 공핍과, 불순물의 양을 증가시키는 것이다. 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 TCO 물질은 ITO[14]와 AZO[7]로서 모두 n형 TCO이다. 우리가 연구하고 있는 (Ba,La)SnO₃ 물질도 n형 TCO/TOS로 이번 장에서는 n형 TCO/TOS를 기반으로 설명하도록 하겠다. 비저항(ρ)은 식(2.1)과 같이 운반자 농도(N)와, 이동도(μ)에 따라 바뀐다.

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (\text{식 2.1})$$

식 (2.1)에서 e 는 전하량이므로 낮은 비저항을 얻기 위해서는 운반자 농도와 이동도가 높아야 한다. 여기서 높은 운반자 농도는 산소 공핍과 불순물 치환을 통해서 얻을 수 있다.

2.2.1 Carrier concentration

Oxygen vacancy

이전 장에서 언급했다시피, 최대 운반자 농도는 산소 공핍과 불순물 농도에 의해 결정된다. 먼저 산소 공핍 하나는 두 개의 전자를 시료에 제공한다. 만일 두 개의 전자가 산소 공핍에 localized 되어있다면, 산소 공핍은 유효전하가 0으로서 중성을 띠게 된다. 하지만 localized 전자가 산소 공핍에서 전도대로 여기(excited)된다면, 유효 양전하가 산소 공핍 부근에 생성되게 된다. 이 양전하를 띠는 공핍은 다른 전자들을 붙잡는 역할을 하게 된다. 또한 많은 산소 공핍은 다른 부-산화물을 생성하게 된다. 예를 들어 SnO_2 에서 산소 공핍이 많아지면 산소가 부족해져서 SnO 가 형성된다.

전형적인 TCO 물질에서 운반자 농도는 $10^{17}-10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 정도인데, 산소 공핍 1 at%의 운반자 농도가 약 10^{21} cm^{-3} 정도이므로 TCO 물질에서 산소 공핍을 제어하기가 쉽지 않은 것을 알 수 있다. 그러므로 산소 공핍 보다는 제어가 쉬운 불순물을 치환하여 운반자 농도 조절을 하는 것이 유리하다.

Doping

운반자 농도를 조절함에 있어서 산소 공핍보다는 불순물을 치환하는 것이 더 쉬운 과정이라고 언급하였다. 만일 시료의 양이온이 valence가 더 높은 양이온으로 치환된다면, 치환된 양이온의 전하를 맞추주기 위해서 잉여 전자가 생기게 되는데, 이 잉여 전자가 전도 전자, 즉 운반자 역할을 하게 된다. 예를 들어, BaSnO_3 의 Ba 자리에 La이 치환되는 과정을 생각해보자. Ba은 2+가 안정하며 La은 3+가 안정하다. 그러므로 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 의 La이 La^{3+} 를 선호하기 때문에 1개의 잉여전자가 남게 되어 전도 전자의 역할을 하게 된다. 효과적인 치환을 하기 위해서는 치환 물질의 이온 반지름(ionic radius)이 host 물질의 이온 반지름과 비슷하거나 조금 작아야만 한다. 그렇지 않으면 다른 치환 물질을 포함한 산화물이 생성 될 수 있다.

2.2.2 Carrier mobility

이동도는 운반자의 유효 질량(effective mass : m^*)과 산란도(scattering rate : τ^{-1})에 의해서 결정된다. 유효 질량은 최소 전도대 부근의 곡률 반경을 통하여 구할 수 있다. 여기서 곡률 반경이 크면 유효질량이 작아서 (식 2.2)와 같이 높은 이동도를 얻을 수 있다.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{식 2.2})$$

$$\frac{1}{m^*} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right) \quad (\text{식 2.3})$$

또한 이동도는 격자 불완전(lattice imperfections)으로 인한 산란(scattering) 메커니즘에 의해 크게 좌우된다. 일반적인 다결정 TCO 박막(polycrystalline TCO films)에서는 ionized impurity 산란, 낱알 경계 산란(grain boundary scattering) 그리고 격자 진동 산란(lattice vibration scattering)의 서로 다른 산란 메커니즘이 존재한다. 따라서 총 이동도는 (식 2.4) 와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (\text{식 2.4})$$

여기서 μ_i 는 위에서 언급한 각각의 산란에 의한 이동도를 나타낸다.

Ionized impurity scattering

일반적인 TCO 시료들에는 치환된 원자들이나 산소 공핍에 의한 상당한 양의 point defects가 존재한다. 이러한 point defects가 ionized impurities가 되어 전하 운반자(charge carrier)에 대한 강한 산란 중심(scattering center) 역할을 하게 된다. 진성(intrinsic)반도체 또는 낮은 치환(lightly doped) 반도체와 같은 non-degenerate 반도체의 경우 (식 2.5)의 Conwell-Weisskopf formula가 ionized impurity 산란을 해석하는데 주로 사용된다[25].

$$\frac{1}{\mu_I} = \frac{e}{m_n^*} \tau_I = \frac{\frac{8}{\pi} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\epsilon^2 (kT)^{3/2}}{N_I e^3 m_n^{1/2}}}{\ln \left[1 + \left(\frac{3\epsilon kT}{e^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right]} m_n^* \quad (\text{식 2.5})$$

ϵ 은 유전상수, k 는 볼츠만 상수, m^* 는 자유전자의 유효 질량, N_I 는 ionized impurity 산란 중심의 불순물 농도를 말한다. 하지만 운반자들이 degenerate된 높은 치환(highly doped) 반도체의 경우

Johnson and Lark-Horovitz가 (식 2.5)를 좀 더 확장시켰다[26].
Degenerate 반도체에서 전자의 폴림 시간(τ_I)은 (식 2.6)와 같다.

$$\tau_I = \frac{4}{\pi} \frac{a_I}{v} \frac{(2E/E_I)^2}{2 \ln[1 + (2E/E_I)^2]} \quad (\text{식 2.6})$$

여기서 $2E/E_I$ 는 (식 2.7)와 같다.

$$\frac{2E}{E_I} = \frac{\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}}{8} \frac{\epsilon h^2 n^{1/3}}{m^* e^2} \quad (\text{식 2.7})$$

또한 degenerate 반도체에서 전자의 수는 donors의 수와 거의 같으므로 $n=N_I$ 라고 할 수 있다. $n \approx 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 일 때 $2E/E_I$ 의 값이 1이 되고, (식 2.6)을 이용하여 (식 2.8)과 같이 이동도를 나타낼 수 있다.

$$\mu_I = \frac{e}{m^*} \tau_I = \frac{e}{m^*} \frac{2a_I}{\pi v} = \frac{2en^{-1/3}}{\pi P} = \frac{4e}{h} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} n^{-2/3} \quad (\text{식 2.8})$$

(식 2.8)에 물리상수를 대입하면 (식 2.8)은 (식 2.9)가 된다.

$$\mu_I = 9.816 \times 10^{14} N_I^{-3/2} \left(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} \right) \quad (\text{식 2.9})$$

위의 (식 2.9)을 통하여 degenerate 반도체의 ionized impurity 산란에 의한 이동도가 온도에 무관하고 불순물 농도의 $-3/2$ 에 비례한다는 것을 알 수 있다.

Lattice vibration scattering

격자 산란(lattice scattering)은 격자 구조에서 원자들의 위치와 진동 에너지에 밀접한 관련이 있는데, 진동 에너지는 온도에 따라 크기가 크게 바뀐다. 격자 산란은 온도가 증가됨에 따라 점점 증가하게 된다. 결정 격자(crystal lattice)에서 acoustic wave의 진행과 함께, 원자들은 평형점을 중심으로 진동하게 된다. 이러한 효과를 고려하여 Bardeen과 Shockley는 lattice 산란에 의한 이동도를 (식 2.10)과 같이 표현하였다[27].

$$\mu_L = \frac{\sqrt{8\pi e \hbar^4 C_{11}}}{3E_{ds} m^{*5/2} (kT)^{3/2}} \propto (m^*)^{-5/2} T^{-3/2} \quad (\text{식 2.10})$$

C_{11} 은 평균 longitudinal 탄성 상수(pascal), E_{ds} 는 displacement 에너지(eV), m^* 는 전자 유효 질량 그리고 k 는 볼츠만 상수이다.

Grain boundary scattering

일반적인 다결정 박막의 경우 낱알 구조(grain structure)에 의한 산란이 내부 결정 구조에 의한 것보다 더 크게 작용한다. 이러한 낱알 경계는 space charge region을 야기하는 interface

states로서 interface states 사이에 포텐셜 장벽을 형성하게 된다. Petritz에 따르면 낱알 경계에 의한 이동도는 (식 2.11)와 같다[28].

$$\mu_G = \mu_0 T^{-1/2} \exp\left(\frac{-eE_b}{kT}\right) \quad (\text{식 2.11})$$

여기서 μ_0 는 (식 2.12) 와 같다.

$$\mu_0 = \left(\frac{e\ell}{(2\pi m^* k)^{1/2}} \right) \quad (\text{식 2.12})$$

여기서 E_b 는 낱알 경계 사이의 포텐셜 장벽, ℓ 은 낱알의 크기를 말한다. (식 2.11)에서 낱알 경계 이동도는 포텐셜 장벽에 의해 결정되는 것을 알 수 있다. Degenerate 다결정 TCO 박막의 경우 상대적으로 큰 결정 크기와 높은 운반자 농도($\geq 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)를 가지기 때문에 결정영역 사이의 depletion layers가 결정 크기에 비하여 매우 작게 된다. 따라서 작은 포텐셜 장벽을 가지게 되므로 낱알 경계에 의한 이동도의 영향은 미비한 것을 알 수 있다.

2.3 Optical properties

TCO/TOS 물질의 광학 특성은 불순물의 양, 미세구조에 따라 크게 좌우되며 주로 가시광(visible), 근-적외선(near-infrared) 영역에서 투명한 성질을 가진다. 상대적으로 짧은 파장 영역에서는 밴드갭을 통한 흡수(interband transition)가 일어나고, 긴 파장 영역에서는 plasma absorption(free carrier absorption)이 일어난다. I. Rauf는 ITO의 파장에 따른 투과도에서 interband transition과 free carrier absorption에 의한 흡수를 관찰하였다[15].

2.3.1 Absorption edge : band gap energy (E_g)

일반적인 빛의 흡수란 광자(photon)의 흡수에 의해 전자가 가전자대에서 전도대로 여기(excite)되는 경우를 말한다. 반도체의 경우 밴드갭보다 큰 에너지를 가지는 광자가 흡수되어 전자가 여기됨에 따라 전도성을 가지게 된다. 하지만 광자가 밴드갭보다 낮고 플라즈마 진동수(plasma frequency)보다 높은 에너지를 가지게

된다면 빛이 흡수되지 않고 투과해 버린다.

전자가 전이(transition)하는 방법에는 direct 그리고 indirect 전이가 있다. Direct 전이의 경우 같은 운동량값을 가지면서 최대 가전자대(valence band maximum)와 최소 전도대(conduction band minimum) 사이에서 전이가 일어난다. 하지만 indirect 전이의 경우 최대 가전자대와 최소 전도대의 운동량이 같지 않다. 따라서 전자 전이가 일어나려면 운동량의 변화, 즉 포논(phonon)의 흡수, 방출이 동반되어야만 한다. Direct 밴드갭을 가지는 대표적인 물질은 InSb이고 indirect 밴드갭을 가지는 대표적인 물질은 Si, Ge 그리고 GaP등이 있다.

광자의 흡수가 시작되는 에너지를 흡수 경계(absorption edge)라고 한다. 흡수 경계 근처 에너지에서, 흡수 상수(α)는 direct 전이(식 2.13)와 indirect 전이(식 2.14)로 구분된다.

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{식 2.13})$$

$$\alpha \propto (h\nu - E_g + E_{\text{phonon}})^{1/2} \quad (\text{식 2.14})$$

$h\nu$ 는 광자의 에너지, E_{phonon} 은 포논의 에너지이다.

Direct n형 반도체의 경우, 치환이 많이 될수록, 페르미 준위가 점차적으로 높아져서 전도대 위에 올라오게 된다. 이러한 degenerate 반도체의 경우, 전도대 경계에 전이 전자들의 level이 존재하게 되고, 더 높은 에너지 states로의 전이가 일어난다. 이러한 연속적인 과정을 통하여, 흡수 경계가 더 높은 에너지 영역으로 이동하게 되는데, 이러한 밴드 경계의 이동을 Burstein-

Moss 이동이라고 한다[29,30]. 밴드갭이 넓어지는 현상은 운반자 농도가 Mott 임계농도(n_c)를 초과할 때 관찰된다. (식 2.15)은 Mott 임계농도를 보여준다.

$$N \gg \left(\frac{0.25m_c^*e^2}{\epsilon_0\hbar^2} \right)^3 \quad (\text{식 2.15})$$

여기서 ϵ_0 는 자유 공간에서의 유전율, m_c^* 는 전도대의 유효 질량이다.

낮은 양의 불순물 치환의 경우 페르미 준위가 donor states와 최소 전도대 사이에 존재하게 된다. 치환을 많이 할수록 많은 donor states가 생기게 되고 그에 따라 페르미 준위가 높은 에너지 쪽으로 올라가면서 degenerate 반도체가 되고 결과적으로 페르미 준위가 최소 전도대 위쪽에 형성된다. 이 경우 가전자대의 전자는 파울리 배타 원리(Pauli exclusion principle)에 의하여 페르미 준위 위쪽으로만 여기 될 수 있다. 그에 따라 실제 측정된 밴드갭은 밴드갭에 Burstein-Moss shift만큼 더한 양이 된다.

Chapter 3.

Experimental procedure

3.1 Single crystals growth

어떠한 물질의 물성을 분석하려면 박막이나 벌크(bulk)가 필요한데, 이번 장에서는 (Ba,La)SnO₃의 단결정(single crystals) 성장 방법에 대해서 설명하겠다. 우리는 (Ba,La)SnO₃ 단결정을 성장시키기 위해서 플럭스 방법(flux method)을 사용하였다. 플럭스 방법이란 소금물에서 소금 결정을 성장시키는 방법과 유사한데, 고온의 플럭스 물질(물)에 (Ba,La)SnO₃ 다결정(소금)이 녹아있는 상태에서, 온도를 천천히(~ 0.5 °C/hr) 내리면서 단결정을 성장시키는 방법이다. 우리는 미리 만들어둔 다결정(poly crystals) (Ba,La)SnO₃와 CuO와 Cu₂O를 일정 비율로 혼합한 플럭스를 이용하였다. 다결정 (Ba,La)SnO₃와 플럭스를 정량 한 후, 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고 다시 백금 도가니를 알루미나 파우더와 함께 알루미나 도가니(Alumina crucible) 안에 넣는다. 알루미나 파우더와 알루미나 도가니를 이용하는 이유는 백금 도가니 내부의

물질들이 고온에서 넘칠 경우 가열로(furnace)가 오염되는 것을 막기 위함이다. 성장이 끝난 단결정을 플럭스와 분리하기 위하여 백금 도가니를 질산에 수 시간 담가 놓는다. 그림 3-1에 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정 성장을 위한 플럭스 방법과, 성장시킨 단결정을 볼 수 있다. 또한 성장시킨 단결정의 모양이 cubic perovskite 결정구조에 맞게 사각형인 것을 알 수 있다. $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정은 La의 함량 증가에 따라 투명한 색에서 짙은 남색으로 변한다. 그림 3-2는 플럭스 방법으로 성장시킨 BaSnO_3 와 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정의 x선 회절 데이터이다. La이 Ba 자리에 잘 치환되어, $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 이 BaSnO_3 와 거의 같은 상을 보여주는 것을 알 수 있다. 그림 3-3은 성장시킨 단결정을 얇게 갈아낸 사진이다. $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 와 BaSnO_3 단결정 모두 정도의 차이는 있지만 투명한 것을 알 수 있다. 지금까지 성장시킨 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정의 최대 크기는 대략 2 mm 정도로, 현재 더 큰(~ 10 mm) 크기의 단결정 성장을 위한 노력이 진행중이다.

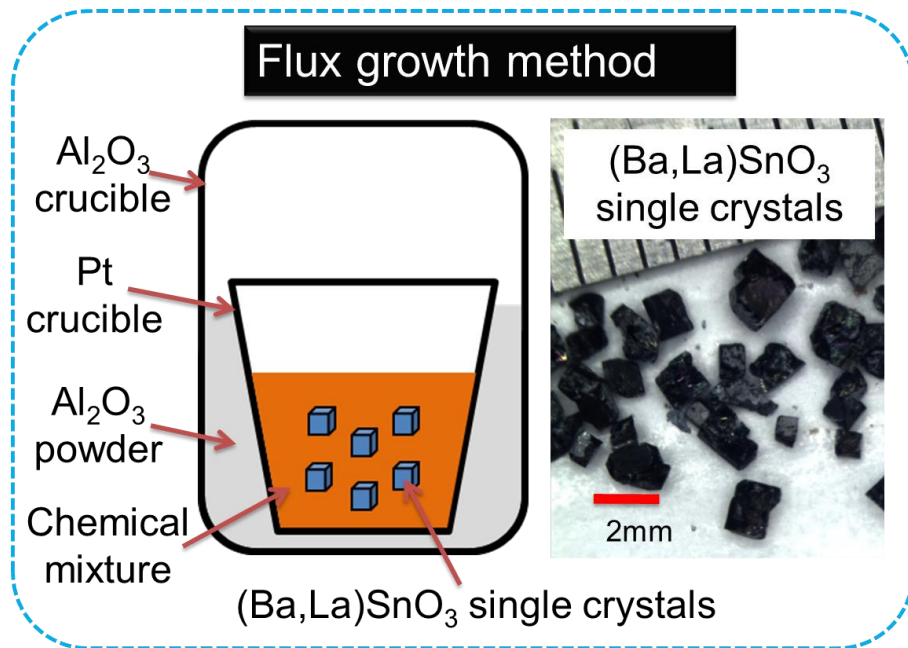


그림 3-1 $(\text{Ba,Lu})\text{SnO}_3$ 단결정 성장을 위한 플럭스 방법과, 성장시킨 단결정의 모습

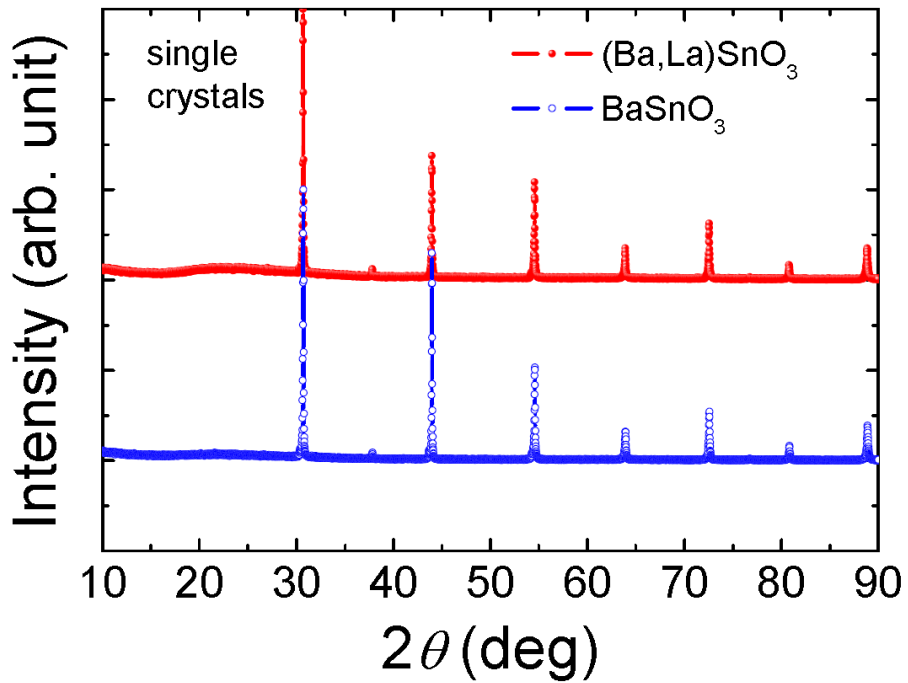


그림 3-2 BaSnO₃ 와 (Ba,Lu)SnO₃ 단결정에 대한 x선 회절 데이터. La이 Ba 자리에 잘 치환되어, (Ba,Lu)SnO₃이 BaSnO₃와 거의 같은 상을 보여주는 것을 알 수 있다.

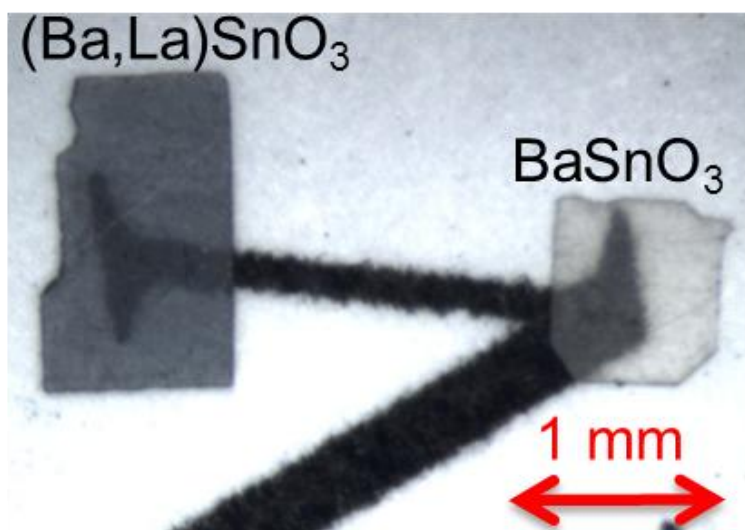


그림 3-3 투명한 BaSnO_3 와 $(\text{Ba,La})\text{SnO}_3$ 단결정을 보여준다.

3.2 Preparation of measurements

Hall contact

성장시킨 단결정과 증착된 박막을 이용하여 전기적 수송 연구, 즉 시료의 비저항(resistivity)과 이동도(mobility) 측정을 위해서 4단자 방법(four-wire method)과 5점 방법(five-probe method)을 이용하였다. BLSO/STO 박막의 크기는 대략 5 mm × 5 mm 로서 4단자 방법과 5점 방법 이용에 큰 문제가 없다. 하지만 성장시킨 (Ba,La)SnO₃ 단결정이 최대 크기 2 mm, 보통 1 mm 이하로 굉장히 작다. 단결정의 이동도 측정을 위한 5단자 측정을 하기 위해서는 시료를 직사각형 모양으로 얇게 (~100 μm) 갈아야 한다. 원하는 모양과 크기로 시료를 갈다 보면 약 0.5 mm × 0.5 mm 크기의 직사각형 모양 시료를 얻을 수 있다. 시료 위에는 에폭시(silver epoxy)와 전선을 이용하여 결선 후, 측정 할 수 있지만, 이럴 경우 전선과 은 에폭시 그리고 시료 표면의 결선 저항(contact resistance)이 수십 kΩ - 수천 kΩ 정도로 굉장히 큰 값을 가지게 된다. 이럴 경우 5 단자 방법을 이용한 홀 측정(Hall measurements)에서 V_{xy} 신호를 제대로 얻을 수 가 없다.

안정적인 V_{xy} 신호를 얻기 위해서는 결선 저항이 $100\ \Omega$ 정도로 낮아야 한다. 이러한 결선 저항 문제 해결을 위한 두 가지 방법이 있다. 첫 째, 준비된 시료 위에 자체 마스크를 제작 후, 결선용 금 박막(약 $100\ \text{nm}$)을 증착하는 것이다. 둘 째, 결선이 완성된 시료를 $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 1 분 간격으로 가열하는 것이다. 우리는 이러한 방법을 이용하여 결선 저항이 대략 $100\ \Omega$ 인 시료를 준비하였다. 또한 이정도 결선 저항을 가지는 시료의 V_{xy} 신호가 잘 측정되는 것을 실험을 통하여 확인하였다. 그림 3-4 (a)에 5점 방법을 이용, $(\text{Ba,L a})\text{SnO}_3$ 단결정 위에 금 선과 은 에폭시를 이용하여 결선한 사진을 볼 수 있다. 시료가 굉장히 작기 때문에 결선시에 정밀함이 요구된다. $(\text{Ba,L a})\text{SnO}_3$ 단결정은 전도성을 가지므로 사파이어(sapphire) 기판 위에 고정시켜, 홀 측정 puck 위에 올린 후 납땀한다. 홀 측정을 하기 위하여 (Physical Property Measurement System)PPMSTM를 이용, 최대 9 Tesla의 자기장을 인가하여 실험을 수행 하였다.

High temperature R vs T contact

$300\text{--}600\ ^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 BLSO/STO 박막과 $(\text{Ba,L a})\text{SnO}_3$ 단결정의 실시간 저항 측정을 위하여 4단자 방법을 이용하였다. 고온($\sim 600\ ^\circ\text{C}$)에서 실시간 저항 측정을 위해서는 고온에서 견딜

수 있는 전선, 고온용 에폭시, 프로브(probe)를 이용해야 한다. 그림 3-4(b)는 $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판 위에 Pulsed laser deposition(PLD)으로 증착한 에피탁시알 $\text{Ba}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnO}_3$ 박막(BLSO/STO)을 보여준다. 고온($\sim 600^\circ\text{C}$)에서 실시간 저항 측정을 하기 위하여 금 선, 금 페이스트 그리고 열 그리즈(Inorganic Adhesive, P-24)를 사용하였다. 그림 3-5를 보면 (a) 고온 수송용 프로브와 (b) 고온 수송 측정 장치를 볼 수 있다. 결선을 완료한 BLSO/STO 박막 또는 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정을 금 페이스트를 이용하여 다시 프로브에 결선 후 가열로에 삽입한다. 저항 측정을 위하여 Lock-in amplifier(SR830)를 사용하였다. 또한 산소와 아르곤 가스 분위기를 조성해주기 위하여 오일트랩을 이용하였다.

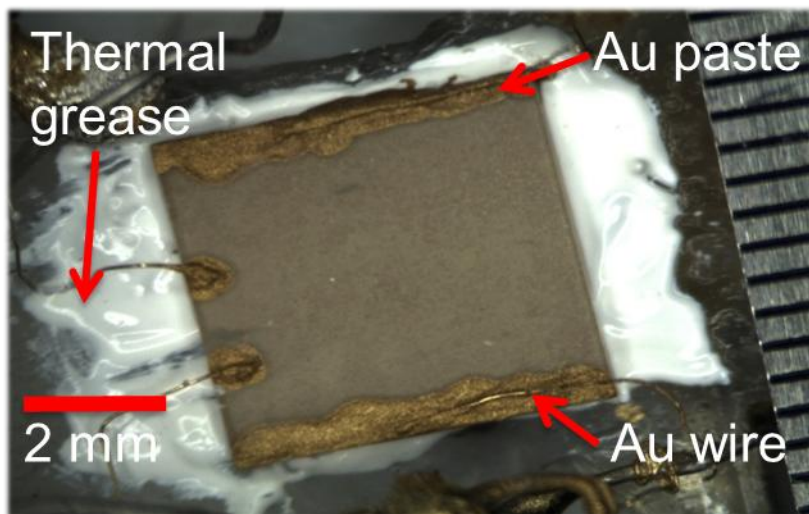
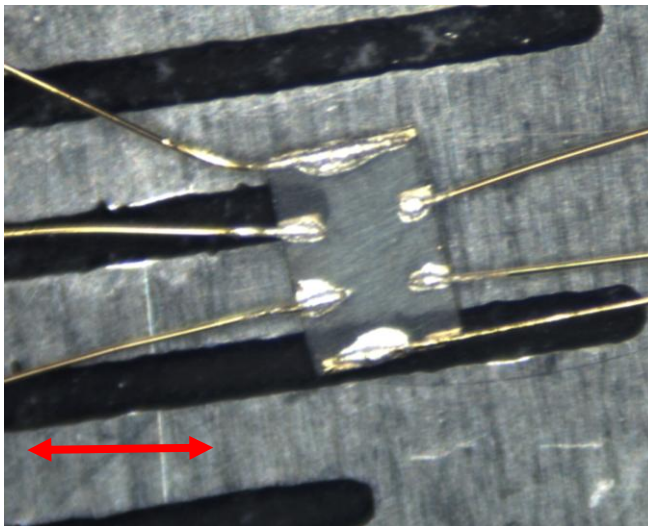


그림 3-4 (a) 5 점 방법을 이용, 금 선과 은 에폭시를 이용하여 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정 위에 결선한 사진, (b) $\text{SrTiO}_3(001)$ 기판 위에 Pulsed laser deposition(PLD)으로 증착한 에피탁시알 $\text{Ba}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{SnO}_3$ 박막(BLSO/STO)을 보여준다. 고온($600\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서 4단자 측정을 하기 위하여 금 선, 금 페이스트 그리고 열 그리즈를 사용하였다.

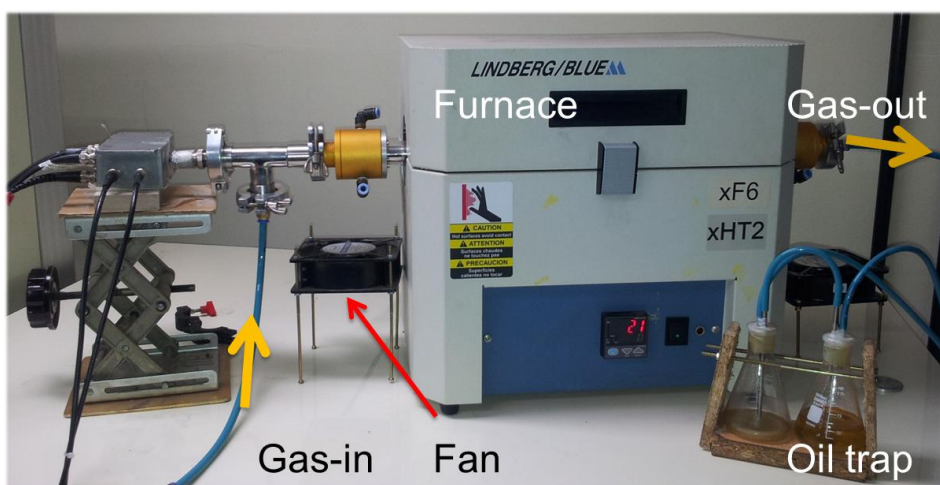


그림 3-5 (a) 고온 수송 프로브와 (b) 고온 수송 측정 셋업을 보여준다. 산소와 아르곤 가스 분위기에서 상온에서 900 ℃까지 4단자 측정이 가능하다.

Chapter 4.

Results and discussion

4.1 Hall measurements

3장에서 5-점 방법을 이용한 홀 측정에 대하여 설명하였다. 우리는 플럭스 방법으로 성장시킨 (Ba,La)SnO₃ 단결정에 5-점 방법을 이용하여 결선하였고, PPMSTM 를 이용하여 2-300 K 온도 구간에서 최대 9 Tesla의 자기장을 인가하여 홀 측정을 하였다. 그림 4-1은 (Ba,La)SnO₃ 에 대한 홀 측정 결과이다. (a)는 운반자 농도에 대한 비저항 값이고, (b)는 운반자 농도에 대한 이동도를 보여준다. 사각 테두리와, 회색 원은 기 측정된 결과들이고[31,32], 빈 빨간 점은 La 1 %, 초록 세모는 La 0.5 %, 파란 별은 La 0.2 % 를 Ba 자리에 치환한 결과이다. 이상적인 경우, La이 치환됨으로서 불순물 운반자 1개를 제공한다. 그림 4-1을 보면 La 함량이 적을수록 운반자 농도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 운반자 농도가 높아질수록 비저항 값이 낮아져서 전도성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 운반자 농도가 약 10^{20} cm^{-3} 일 때, 평균 $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,

최대 320 cm²/Vs 이동도로서 산화물 가운데 가장 높은 값을 가진다. 이러한 높은 이동도는 빠른 능동소자 구현의 필수요건이다.

이동도는 (식 2.2)와 같이 산란도(τ^{-1})와 유효질량에 반비례 하는 것을 알 수 있다. (Ba,La)SnO₃ 단결정의 높은 이동도는 먼저 BaSnO₃ 전도대의 넓은 밴드 폭을 통한, 작은 유효질량에서 온다[그림 2-2]. 또한 degenerately 치환된 반도체의 경우 이동도가 (식 4.1)과 같이 주어진다[33].

$$\mu_{ii} = \frac{3(\epsilon_r \epsilon_0)^2 h^3}{Z^2 m^{*2} e^3} \frac{n}{N_i} \frac{1}{F_{ii}(\xi_d)} \quad (\text{식 4.1})$$

(식 4.1)의 $F_{ii}(\xi_d)$ 는 screening 함수로 (식 4.2)로 정의된다.

$$F_{ii}(\xi_d) = \ln(1 + \xi_d) - \frac{\xi_d}{1 + \xi_d} \quad (\text{식 4.2})$$

(식 4.2)의 ξ_d 는 (식 4.3)과 같다.

$$\xi_d = (3\pi^2)^{1/3} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 h^2 n^{1/3}}{m^* e^2} \quad (\text{식 4.3})$$

여기서 ϵ_r 은 유전 상수이다. (식 4.1)을 통하여 degenerately 치환된 반도체의 이동도는 유전상수의 제곱에 비례하는 것을 알 수 있다. BaSnO₃의 유전상수는 약 20[34]으로 In₂O₃(약 9), SnO₂(약 9.6-13.5) 그리고 ZnO(8.75-7.8)보다 높은 것을 알 수 있다[33]. 이러한 BaSnO₃의 높은 유전상수로, 다른 TCO 물질 대비하여 (Ba,La)SnO₃ 이동도가 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 cubic perovskite 구조를 가지는 BaSnO₃는 Sn-O-Sn (결합각 ~180°)으로 구성된 전도 채널을 가지는데, La은 SnO₂ 자리와 떨어져

있는 Ba 자리에 치환이 되므로, 이를 통하여 ionized impurity scattering 영향이 줄어들어서 이동도가 증가하게 된다.

그림 4-2는 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 온도에 대한 운반자 농도, 이동도, 비저항을 보여준다. 빨간 원은 La 1 %, 파란 빈 세모는 La 0.5 % nominal(이름만의) 치환 결과이다. 첫 째, 그림 4-2 (a)에서 운반자 농도가 온도에 따라 거의 바뀌지 않는 것으로 보아, (Ba,La)SnO₃가 degenerately doped regime이라는 것을 알 수 있다. 둘 째, 그림 4-2 (b)에서 온도가 내려감에 따라 이동도가 약 2배 정도 증가하면서, 그림 4-2 (c)의 비저항이 약 2배 정도 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 degenerately doped 반도체의 경우 이동도가 온도와 무관하므로, 이러한 저항 변화는 전자-포논 산란의 영향을 받았을 것이다. 또한 그림 4-2 (c)의 비저항이 온도가 내려감에 따라 감소하는 것을 통하여 (Ba,La)SnO₃ 단결정이 금속 성질을 가짐을 알 수 있다.

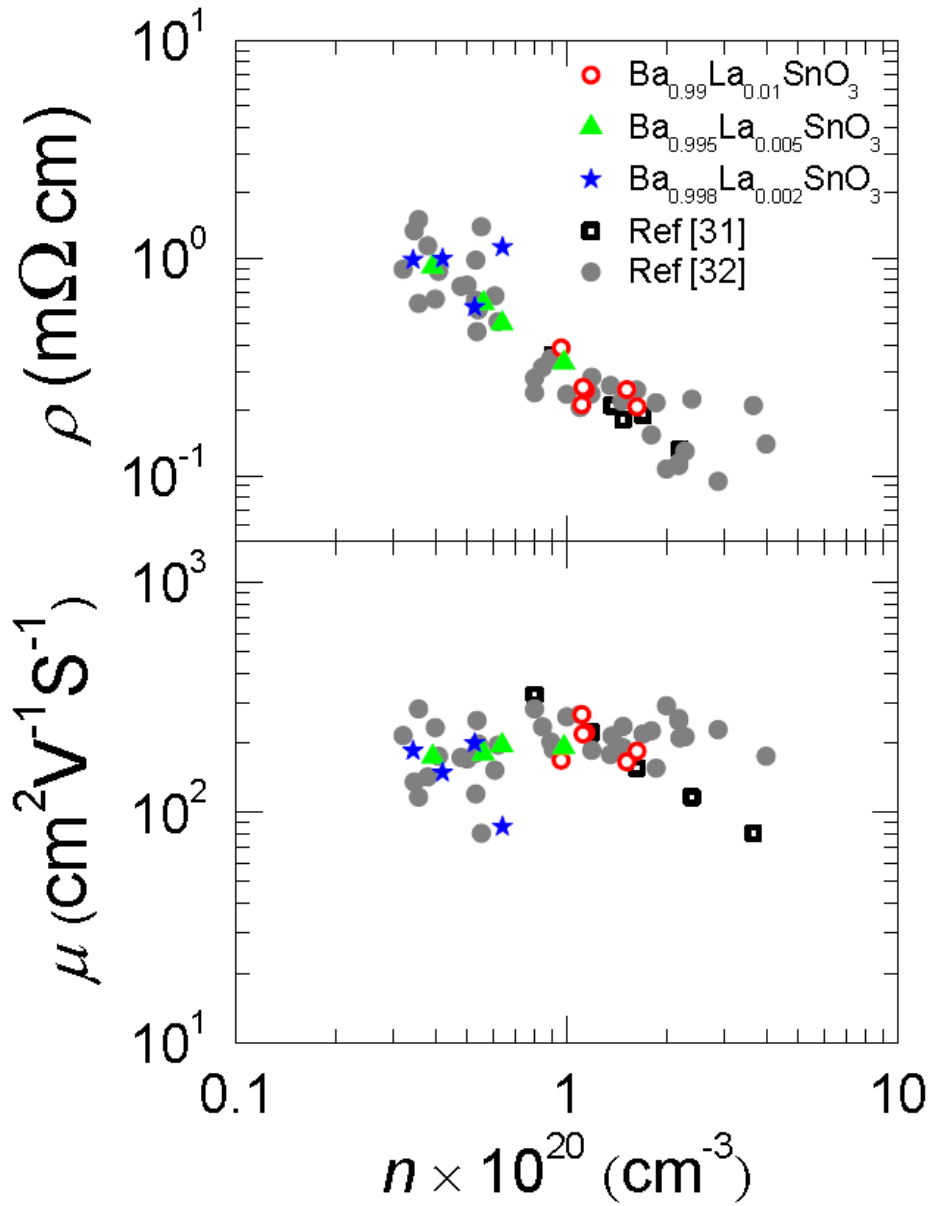


그림 4-1 (Ba,Lu)SnO₃에 대한 홀 측정 결과. (a) 운반자 농도에 대한 비저항과, (b) 운반자 농도에 대한 이동을 보여준다. 높은 전도도 ($10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)와 산화물 가운데 가장 높은 이동도 값($320 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)을 보여준다.

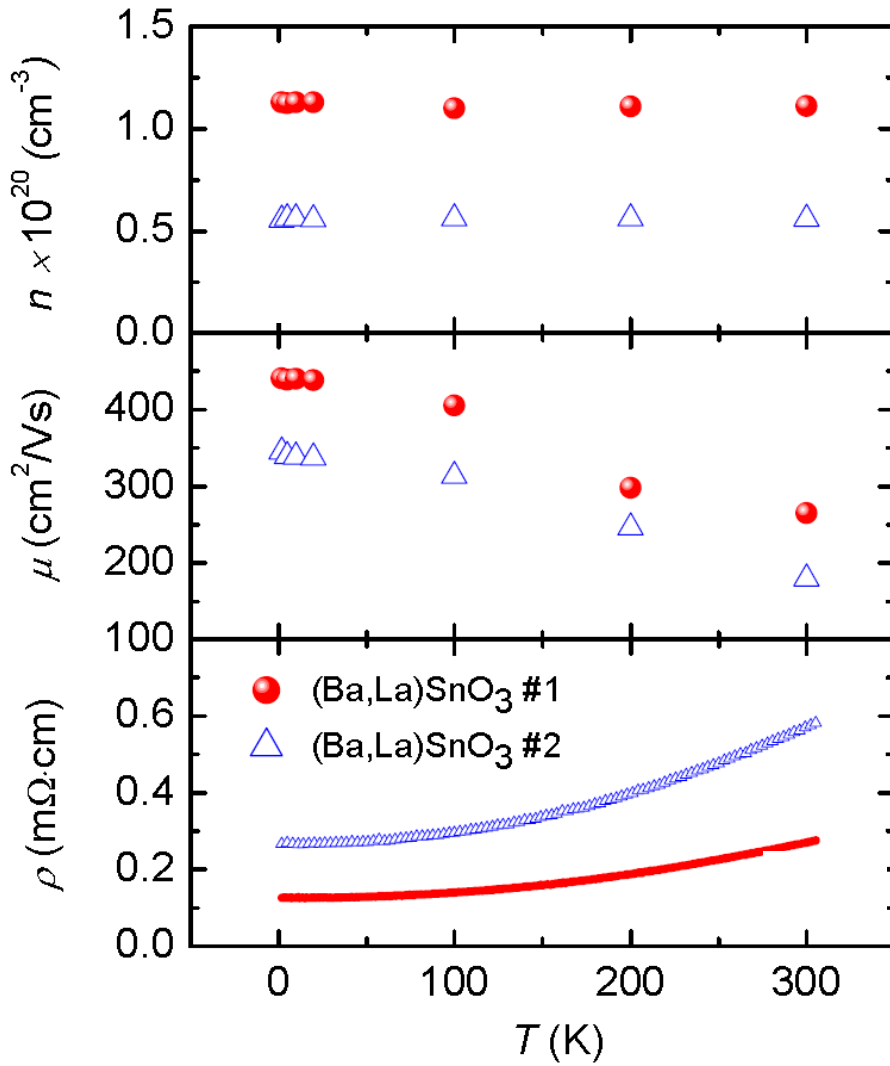


그림 4-2 (Ba,Lu)SnO₃ 단결정의 온도에 대한 (a) 운반자 농도 (b) 이동도 (c) 비저항을 보여주는 그림. 온도에 대한 운반자 농도가 거의 일정한 반면 이동도는 온도가 내려감에 따라 올라감을 알 수 있다. 이는 저온에서 ionized impurity 산란이 감소하는 것을 암시한다. 온도에 대한 비저항 그림을 통하여 (Ba,Lu)SnO₃ 단결정이 금속 성질을 가짐을 알 수 있다.

4.2 Resistivity measurements at the high temperature

우리는 고온에서 (600 °C) 실시간 저항 측정 장비를 이용하여 BLSO/STO 박막과 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 저항을 측정하였다. 3장에서 언급한 BLSO/STO 박막과 단결정에 4-단자 방법을 이용하여 결선을 하였다. BLSO/STO 박막의 경우 온도 구간은 430 °C, 480 °C, 530 °C, 580 °C 와, 산소 아르곤 분위기를 번갈아가면서 조성하였다. 단결정의 경우 600 °C에서 산소, 아르곤 가스 분위기를 번갈아가면서 조성하였다.

4.2.1 Epitaxial Ba_{0.96}La_{0.04}SnO₃ film grown on SrTiO₃(001)

그림 4-3 은 SrTiO₃(001) 기판 위에 증착된 에피탁시알 Ba_{0.96}La_{0.04}SnO₃ 박막(BLSO/STO)의 시간에 대한 온도와 저항 변화이다. 그림 4-3 (a)는 시간에 대한 온도 변화를, 그림 4-3 (b)는 시간에 대한 저항 변화를 보여준다. 실험 조건은 430 °C, 480 °C, 530 °C 그리고 580 °C 에서 산소와 아르곤 분위기를

변갈아 조성하면서 저항 측정을 하였다. 정성적으로 보았을 때 산소 분위기에서는 저항이 대체로 증가하는 것처럼 보이고, 아르곤 분위기에서는 저항이 exponentially 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 저항 변화는 (식 2.1)과 같이 운반자 농도와 이동도의 변화와 관련이 있다.

BLSO/STO 박막이 degenerated ionized impurity 산란을 따른다면 이동도가 온도에 따라 변하지 않아야 하므로 [33], 저항의 변화는 순전히 운반자 농도의 변화와 관련이 있을 것이다. 하지만 낱알 경계와 crack 등의 요소들이 이동도에 영향을 줄 수 있으므로, 고온 실험을 진행하면서 이동도가 변화하는지에 대한 실험이 필요하고, 현재 진행 중에 있다.

그림 4-4는 BLSO/STO 박막의 온도에 따른 저항 변화를 보여준다. 최대 온도는 580 °C이며, 산소와 아르곤 분위기에서 580 °C를 거친 저항 변화가 약 10 % 정도로 ZnO와 AZO [16,17]보다 10^2-10^{11} 배 정도 안정한 것을 알 수 있다. 이러한 고온에서 매우 안정한 저항 변화는 (Ba,La)SnO₃ 물질이 고온 공정이나, 고온에서 견딜 수 있는 TCO/TOS의 소자로 사용 가능하다는 것을 제시한다.

BLSO/STO 박막의 산소 분위기에서의 저항 증가를 분석해보자. 위에서 언급하였다시피, degenerate ionized impurity 산란을 가정하면, 저항변화는 순전히 운반자 농도에 비례할 것이다. 또한 BLSO/STO 박막은 여타 산화물과 비슷하게 산소 공핍이 존재할 것으로 가정한다. 이러한 조건에서 산소가 BLSO/STO 박막에

확산되면, BLSO/STO 박막에 존재하던 전자들을 빼앗아가게 된다. (산소는 2- 상태가 안정하므로) 그러므로 운반자 양이 감소하므로 저항이 증가하게 된다.

다음으로 아르곤 분위기에서의 저항 감소를 분석해보자. 아르곤 분위기에서는 BLSO/STO 박막의 산소들이 아르곤 가스 분위기로 확산되게 된다. 그러므로 산소가 가지고 있던 전자 2개를 BLSO/STO 박막에 주게 되고, 그에 따라 운반자의 수가 증가하게 되어 저항이 감소하는 것이다. 흥미롭게도 아르곤 가스 분위기에서의 저항 변화는 등온구간에서 exponentially 떨어지는 것을 알 수 있다[그림 4-5]. 이것을 통하여 산소의 확산 상수(Diffusion constant)를 확산 방정식(Diffusion equation)을 이용하여 구할 수 있다. 이는 BLSO/STO 박막의 산소 변화, 즉 비저항의 변화와 관련이 있다. 박막의 표면이 대략 1 nm 이내로 부드럽다고 가정하면 산소 확산은 1차원 확산 방정식으로 분석할 수 있고 (식 4.2)와 같은 확산 방정식을 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}\right) \quad (4.2)$$

그에 따른 답은 (식 4.3)과 같다[35].

$$\rho_z(t, z) = \frac{4\rho_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-(((2n+1)/2d_f)\pi)^2 Dt} \times \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2d_f} z\right) \quad (4.3)$$

여기서 ρ_0 는 초기 비저항, d_f 는 박막의 두께, D 는 확산 상수(diffusion constant)를 말한다. 그리고 상대적으로 긴

시간에서 Z 를 0부터 두께 d_f 까지 적분하면 $n=0$ 인 항을 제외하고 무시 가능하다. 그 값은 (식 4.4)와 같다.

$$\rho_z(t) = \frac{8\rho_0}{\pi^2} e^{[-\pi^2 t D / (4d_f^2)]} \quad (4.4)$$

여기서 확산 풀림 시간(diffusion relaxation time) τ_c 를 도입하면 (식 4.4)는 (식 4.6)로 나타낼 수 있다.

$$\tau_c = \frac{d_f^2}{\pi^2 D} \quad (4.5)$$

$$\rho_z(t) = \frac{8\rho_0}{\pi^2} e^{[-t/\tau_c]} \quad (4.6)$$

또한 초기 비저항과 시간이 무한대 일 때의 비저항(ρ_∞)을 이용하면 시간에 대한 비저항은 (식 4.7)과 같은 관계를 가지게 된다.

$$\frac{\rho_z(t) - \rho_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty} \propto e^{[-t/\tau_c]} \quad (4.7)$$

확산 풀림 시간과 확산 상수를 구하기 위하여 그림 4-5의 결과들을 이용, 비저항 값을 시간에 대하여 exponential 피팅을 할 수 있다. 하지만 그림 4-6의 피팅 결과처럼 (식 4.5)의 하나의 τ 를 사용한 결과가 실제 데이터(빨간 원)와 맞지 않는 것을 볼 수 있다.

지금까지는 확산이 부피(volume)를 통해서만 이루어진다고 가정하였다. 하지만 BLSO/STO 박막 표면에 낱알 경계(grain boundaries)가 있으면 상황은 달라질 것이다. ZnO의 경우 낱알

경계를 통하여서 확산되는 산소의 확산 상수가 부피를 통해서 확산되는 산소의 확산 상수와 3-4 order 차이를 가진다고 보고 된 바 있다[36]. 이에 맞춰 우리는 확산이 볼륨뿐만 아니라 낱알 경계에서도 이루어질 것을 예상하여 두 개의 τ 를 사용하여 피팅을 시도하였다. 그 결과 그림 4-6의 two- τ 피팅과 같이 피팅 결과가 실제 데이터(빨간 원)와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 근거로서 Scanning Tunneling Microscopy (STM)을 이용하여 BLSO/STO 박막 표면을 관찰 한 결과 낱알 경계가 존재한다는 것을 확인하였다[32].

이러한 두 τ 를 이용하여 각각의 온도구간에서 피팅한 확산 풀림 시간(τ)과 확산 상수(D)를 그림 4-7에 나타내었다. 빨간 빈 원이 상대적으로 긴 확산 풀림 시간이고, 파란 원이 상대적으로 짧은 확산 풀림 시간이다. (식 4.5)를 보면 확산 풀림 시간과 확산 상수는 반비례 관계이므로, 그림 4-7 (b)에서 확산 상수는 확산 풀림 시간과 반대 크기를 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 낱알 경계 확산(파란 원)이 볼륨 확산(빨간 빈 원)보다 1 order정도 높아서 낱알 경계를 통한 확산이 더 잘 될 것이라는 것을 예측 할 수 있다. BLSO/STO 박막의 확산 상수는 10^{-16} - 10^{-15} cm^2s^{-1} 인데 기타 다른 페르브스카이트(Titanates : $\sim 10^{-8}$, Cuprates : $\sim 10^{-11}$, Manganites : $\sim 10^{-13}$) 가운데 가장 낮은 값을 가지고 AZO : $\sim 10^{-16}$ 와는 비슷한 값을 가진다[36,37,38].

4.2.2 (Ba,La)SnO₃ single crystals

4.1.1 절에서 BLSO/STO 박막의 우수한 온도 안정성을 확인하였다. 이러한 온도 안정성이 비단 박막뿐만 아니라 (Ba,La)SnO₃ 단결정에서도 나타나는지에 대한 확인이 필요하다. 이에 우리는 (Ba,La)SnO₃ 단결정에 금 선, 금 페이스트를 이용하여 4-단자 방법으로 결선을 하였다. 실시간 고온 저항 측정 장치를 이용하여 온도 600 °C 근방에서 산소와 아르곤 기체를 장시간 흘려주면서 저항의 변화를 관찰하였다. 그림 4-8을 보면 600 °C 근방에서 비교적 오랜 시간 동안에도 산소 분위기에서는 저항 변화가 거의 없고, 아르곤 분위기에서는 저항이 약간 증가하는 것처럼 보인다. 하지만 BLSO/STO 박막과는 다르게 저항 변화가 크지 않고 안정한 것처럼 보인다. (Ba,La)SnO₃ 단결정이 긴 시간에서도 BLSO/STO 박막 대비하여 저항변화가 작은 이유는 단결정의 두께가 약 100 um로 박막(100 nm) 대비하여 1000 배 정도 크기 때문이다. 이러한 큰 두께로 인하여 산소의 입, 출입시 많은 시간이 소요되어, (Ba,La)SnO₃ 단결정에서 저항변화를 관측하기 위해서는 약 1000 시간 정도가 필요하다. 따라서, 보다 유의미한 분석을 하기 위해서 좀 더 안정된 결선을 이용한 측정이 요구되고, 현재 실험을 진행하고 있다.

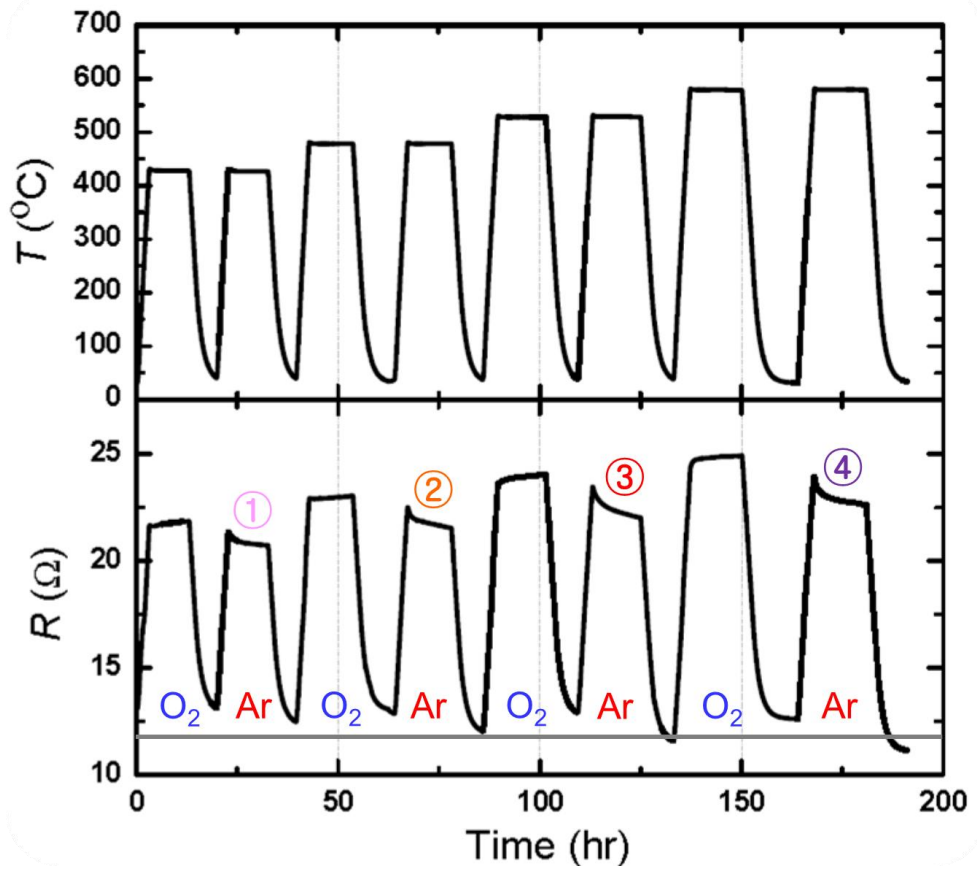


그림 4-3 (a) 시간에 대한 온도변화와, (b) 산소와 아르곤 기체 분위기를 번갈아 가면서 BLSO/STO 박막의 시간에 대한 저항 변화. 아르곤 가스 분위기에서 저항이 exponentially 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

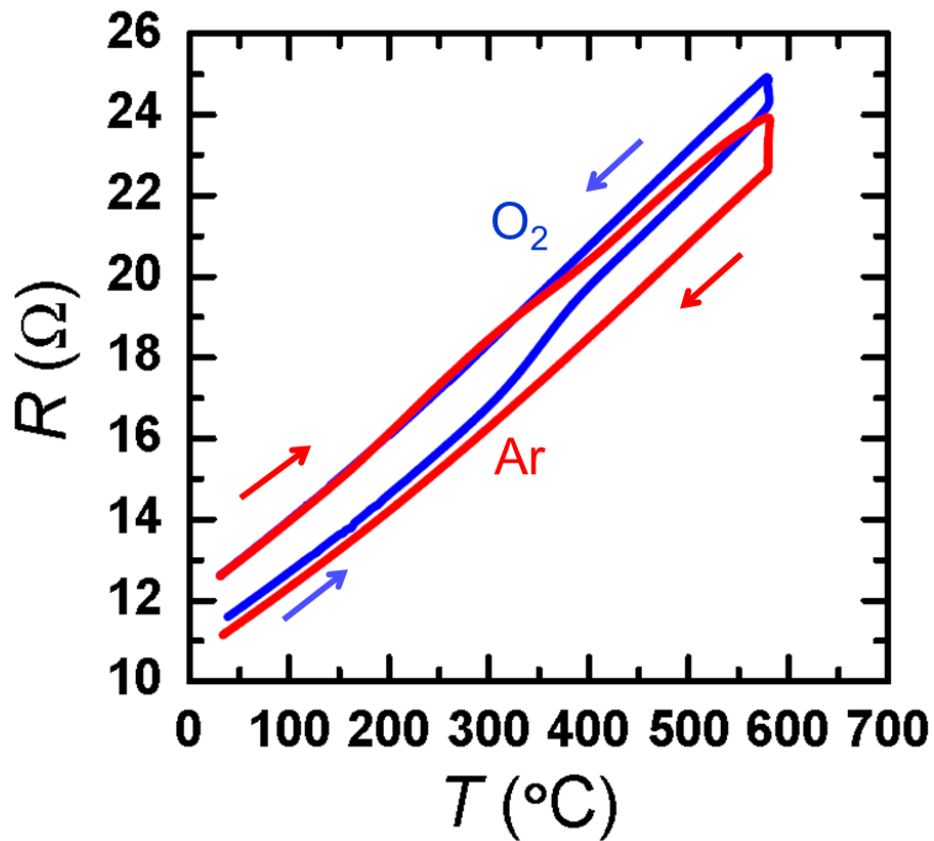


그림 4-4 BLSO/STO 박막의 온도에 따른 저항 변화. 산소와 아르곤 가스 분위기에서 580 $^{\circ}\text{C}$ 를 거친 저항 변화가 약 10 % 정도로 ZnO와 AZO[13,14] 보다 10^2 – 10^{11} 배정도 안정하다.

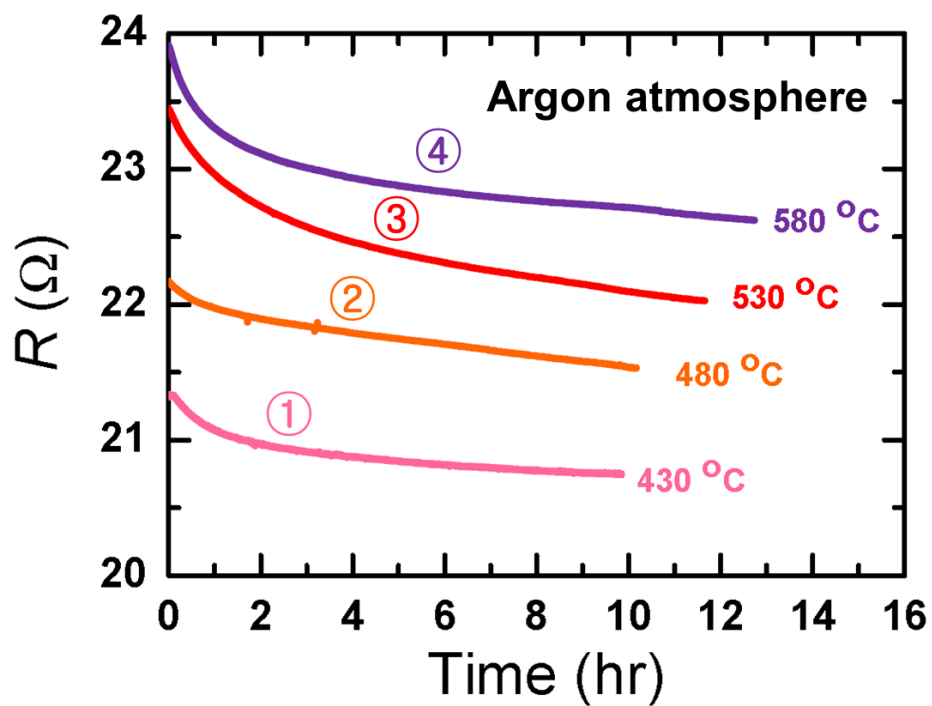


그림 4-5 아르곤 가스 분위기, 등온 영역에서의 시간에 대해서 exponentially 감소하는 BLSO/STO 박막의 저항 변화.

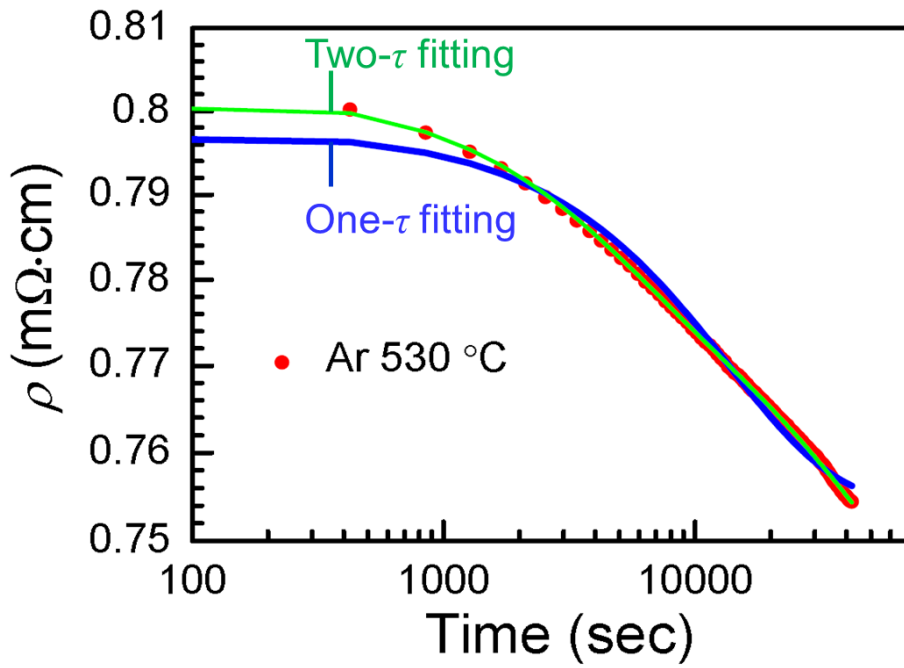


그림 4-6 아르곤 가스, 530 °C 등온 구간에서 시간에 대한 저항 변화를 확산 방정식을 이용하여 피팅 하였다. 확산 풀림 시간 1개(one- τ fitting)보다 2개(two- τ fitting)가 실제 데이터(빨간 원)와 더 잘 맞는 것을 알 수 있다. 이 것을 통하여 확산 상수가 2개 있을 것이라고 예상한다.

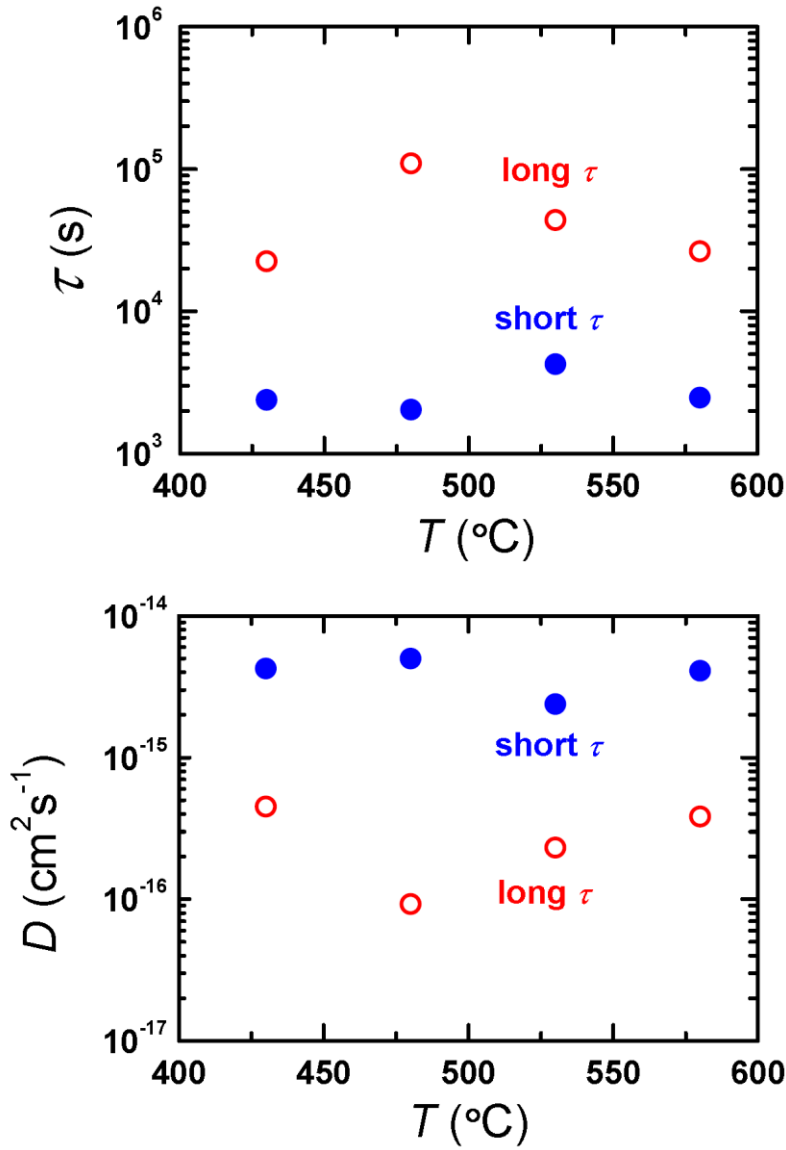


그림 4-7 두 개의 확산 풀림 시간(τ , diffusion relaxation time) 피팅을 이용하여 구한 BLSO/STO 박막의 (a) 확산 풀림 시간과 (b) 확산 상수(D)를 보여준다. 짧은 확산 풀림 시간(short τ)은 낱알 경계(grain boundary)와, 긴 확산 풀림 시간(long τ)은 부피(volume)와 관련 있을 것이라고 예상 한다. 그에 따른 확산 상수가 10^{-16} – 10^{-14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 정도로 지금까지 알려진 페로브스카이트계 물질 중에서 가장 낮은 값을 보여준다.

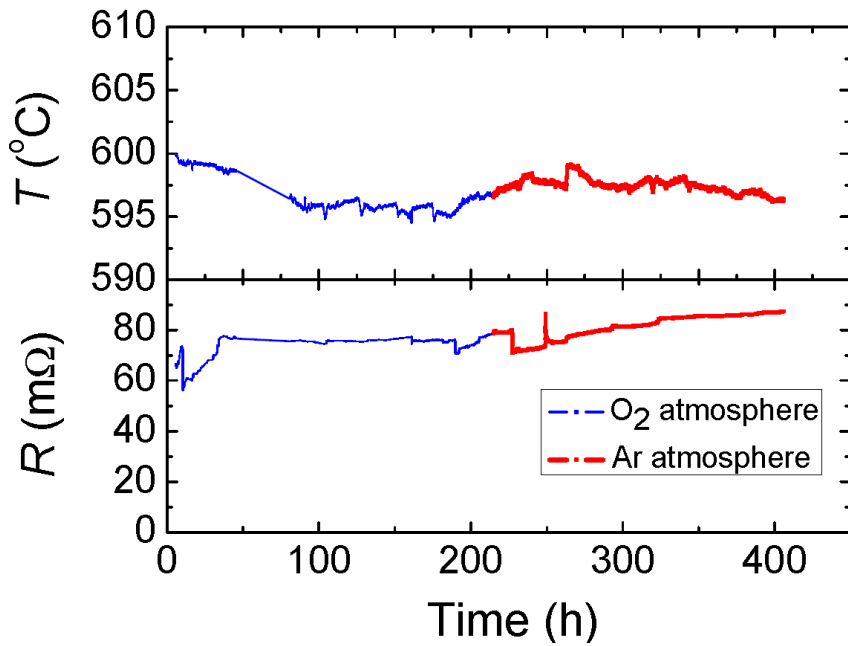


그림 4-8 (Ba,Lu)SnO₃ 단결정의 600 °C 산소, 아르곤 분위기에서의 시간에 대한 저항 측정 결과. 비교적 오랜 시간 동안에도 산소 분위기에서는 저항 변화가 거의 없고, 아르곤 분위기에서는 저항이 약간 증가하는 것처럼 보인다. (Ba,Lu)SnO₃ 단결정이 긴 시간에서도 BLSO/STO 박막 대비하여 저항변화가 작은 이유는 단결정의 두께가 약 100 um로 박막(100 nm) 대비하여 1000 배 정도 크기 때문이다. 이러한 큰 두께로 인하여 산소의 입, 출입시 많은 시간이 소요되어, (Ba,Lu)SnO₃ 단결정에서 저항변화를 관측하기 위해서는 약 1000 시간 정도가 필요하다. 따라서, 보다 유의미한 분석을 하기 위해서 좀 더 안정된 결선을 이용한 측정이 요구되고, 현재 실험을 진행하고 있다.

Chapter 5.

Conclusion

투명 전도성 산화물 (Transparent Conducting Oxides(TCOs)과 투명 산화물 반도체(Transparent oxide semiconductors(TOSs))는 태양전지, 평판 디스플레이등 여러 광전자 소자의 응용분야에서 사용되고 있다. BaSnO_3 는 cubic perovskite 구조로서, 광학 밴드갭이 3.1 eV로 가시광선 영역에서 투명한 성질을 가진다. 이 논문에서는 2-870 K의 온도 구간에서 La이 치환된 $\text{BaSnO}_3[(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3]$ 의 전기적 특성에 대하여 연구하였고, 이를 통하여 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 물질이 TCOs와 TOSs로의 응용 가능성을 제시한다.

먼저 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 시료 제작을 위하여 CuO와 Cu_2O 플럭스를 이용하여 최대 2 mm 크기의 직사각형 모양의 단결정을 성장시켰다. 불순물의 양을 조절하기 위하여 La의 비율을 0, 0.2, 0.5, 1 %로 바뀌가면서 결정 성장을 하였다. X-ray diffraction 측정 결과 성장시킨 BaSnO_3 와 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정이 단일상을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 $(\text{Ba},\text{La})\text{SnO}_3$ 단결정을 이용하여 5-점 방법을 이용하여 홀 결선(Hall contact)을 하였고, PPMSTM

에서 최대 9 Tesla의 자기장을 인가하여 홀 측정을 하였다. 이를 통하여 (Ba,La)SnO₃ 단결정이 높은 전기 전도도 ($10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)와 함께 산화물 가운데 가장 높은 이동도 값($320 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)을 가진다는 것을 확인하였다. 이러한 높은 이동도를 가지는 이유는 BaSnO₃의 작은 유효질량과 높은 유전상수(dielectric constant) 그리고 O-Sn-O를 통한 전도 채널로 인해 ionized impurity 산란효과가 작기 때문일 것으로 예상된다. 2-300 K 온도 구간에서 홀 측정을 한 결과, (Ba,La)SnO₃ 단결정의 비저항이 금속성질을 띄는 것을 확인하였다. 또한 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 운반자 농도가 온도에 따라서 거의 바뀌지 않는다는 것을 확인하였다.

능동 소자(active functions) 제작에 있어서 고온에서 저항의 안정도는 매우 중요한 역할을 한다. 현재 TCO 전극으로 많이 사용되고 있는 ZnO:Al의 경우 고온에서의 저항 변화가 약 $10^3 - 10^6$ % 정도로 굉장히 불안정하다. 이러한 고온에서의 저항 변화를 확인하고자 BLSO/STO 박막과 (Ba,La)SnO₃ 단결정을 산소, 아르곤 가스 분위기에서 실시간 저항 측정 하였다. BLSO/STO 박막의 경우 580 °C 산소, 아르곤 가스 분위기에서 10 시간이 지난 뒤에도 저항변화가 약 10 % 정도로 굉장히 안정한 것을 확인하였다.

아르곤 가스 분위기에서 저항 변화가 exponentially 감소하는 것을 기존의 확산 방정식에 확산 풀림 시간을 하나 더 추가시켜서 피팅하였다. 이 결과 1개의 확산 풀림 시간보다 피팅이 잘 맞았으며 이 것은 확산이 부피뿐만 아니라, 낱알 경계에서도

이루어진다는 것을 암시한다. 이러한 2개의 확산 풀림 시간을 이용한 피팅을 통하여 부피와 낱알 경계의 확산 상수를 구하였으며, 이 값은 기존의 perovskite 물질 중 가장 낮은 확산 상수라는 것을 확인 하였다.

(Ba,La)SnO₃ 단결정의 경우 약 600 °C 산소, 아르곤 분위기에서 약 200 시간 정도 노출 결과, 산소와 아르곤 분위기 모두 저항변화가 20 % 이내로 굉장히 안정한 것을 확인하였다. (Ba,La)SnO₃ 단결정이 긴 시간에서도 BLSO/STO 박막 대비하여 저항변화가 작은 이유는 단결정의 두께가 약 100 um로 박막(100 nm) 대비하여 1000 배 정도 크기 때문이다. 이러한 큰 두께로 인하여 산소의 입, 출입시 많은 시간이 소요되어, (Ba,La)SnO₃ 단결정에서 유의미한 저항변화를 관측하기 위해서는 약 1000 시간 정도가 필요하다.

이러한 BLSO/STO 박막과 (Ba,La)SnO₃ 단결정의 높은 이동도, 전기 전도도, 투과도와 우수한 열적 안정도는 차세대 투명 고속 능동 소자 제작에 있어서 (Ba,La)SnO₃ 물질이 응용될 수 있는 가능성을 제시한다.

참고 문헌

- [1] D. S. Ginley & C. Bright, MRS Bull. **25**, 15 (2000)
- [2] K. Badeker, Ann. Phys. **22**, 749 (1907)
- [3] G. Thomas, Nature **389**, 907 (1997)
- [4] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nature **419**, 462 (2002)
- [5] F. Simonis, M. V. Leij, and C. J. Hoogendoorn, Sol. Energy Mater. **1**, 221 (1979)
- [6] J. Kane, H. P. Schweizer, and W. Kern, J. Electrochem. Soc. **123**, 670 (1976)
- [7] C. Agashe *et al.*, J. Appl. Phys. **95**, 1911 (2004)
- [8] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Duttaand, and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **53**, 1615 (1982)
- [9] K. Muto, S. Odashima, N. Nasu, and O. Michikami, Trans. Electron. **E91-C**, 1649 (2008)
- [10] X. Wu, W. P. Mulligan, and T. J. Coutts, Thin solids films **286**, 274 (1996)
- [11] H. Hosono, Thin Solid Films **515**, 6000 (2007)
- [12] Z. K. Tang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 3270 (1998)
- [13] A. Tsukazaki *et al.*, Science **315**, 1388 (2007)
- [14] S. Wen *et al.*, J. Solid State Chem. **101**, 203 (1992)

- [15] I. Rauf, Materials Letters **18**, 123 (1993)
- [16] D. H. Zhang, and D. E. Brodie, Thin Solid Films **238**, 95 (1994)
- [17] Burhan Bayraktaroglu, Kevin Leedy, and Robert Bedford, Appl. Phy. Lett. **93**, 022104 (2008)
- [18] H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, Inorg. Chem. **43** 1667 (2004)
- [19] U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner, Sens. Actuators B **26**, 97 (1995)
- [20] S. W. Tao, F. Gao, X. Q. Liu, and O. T. Sorensen, Sens, Actuators B **71**, 223 (2000)
- [21] L. Geske *et al.*, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2537 (2005)
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave \square Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by Karlheinz Schwarz (Technical University of Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [24] H. F. Wang *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 106105 (2007)
- [25] E. Conwell, and V. F. Weisskopf, Phy. Rev. **69**, 258 (1946)
- [26] V. A. Johnson, and K. Lark-Horovitz, Phy. Rev. **71**, 374 (1947)
- [27] J. Bardeen, and W. Shockley, Phy. Rev. **80**, 72 (1950)
- [28] R. L. Petritz, Phy. Rev. **104**, 1508 (1956)
- [29] E. Burstein, Phys, Rev. **93**, 632 (1954)
- [30] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. (London) **B67**, 775 (1954)

- [31] H. J. Kim *et al.* Appl. Phys. Express **5**, 061102 (2012)
- [32] H. J. Kim *et al.* to be published.
- [33] K. Ellmer, J. Phy. D: Appl. Phy. **34**, 3097 (2001)
- [34] P. Singh *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 3540 (2008)
- [35] L. Malavasi, and G. Flor, J. Phys. Chem. B **107**, 13880 (2003)
- [36] A. Sabioni *et al.* Materials Research **6**, 173 (2003)
- [37] C. Schaffrin, Phys. Status Solidi **35**, 79 (1976)
- [38] K. N. Tu, N. C. Yeh, S. I. Park, and C. C. Tsuei, Phys. Rev. B **39**,
304 (1989)
- [39] D. W. Denlinger *et al.* Rev. Sci. Instrum. **65**, 946 (1994)
- [40] K. S. Suh *et al.* Therm. Acta **490**, 1 (2009)

Appendix

Design and fabrication of a new type of a microcalorimeter for enhanced sensitivity

1. Introduction

비열(C_p)이란 물리량은 단위 질량의 물질 온도를 1도 높이는 데 드는 열에너지이다. 비열의 정확한 측정은 다양한 물질의 물성, 예를 들어 포논 상태밀도(phonon density of state), 자기 정렬(magnetic ordering) 그리고 구조적, 전기적 상전이(structural and electronic phase transitions) 파악을 위해 매우 중요하다. 하지만 정확한 비열의 측정은 측정 장비 자체의 비열, 소위 addenda 비열(C_{add})의 영향을 받아서 쉽지 않다. 만일 C_{add} 이 시료의 비열보다 크다면 측정된 시료의 비열은 큰 오차를 가지게 되어서 부정확한 결과를 도출하게 된다. 게다가, 100 K 이상의 온도에서 얇은 사파이어 단결정으로 만들어진 일반적인 칼로리미터(calorimeter)는 상온에서 약 10^{-3} – 10^{-2} J/K 의 비교적 높은 비열을 가진다. 그러므로 일반적인 칼로리미터를 사용하여 작은 비열을 가지는 시료의 정확한 비열을 측정하는데 큰 어려움이

있다. 시료의 크기를 키워서 문제를 해결할 수도 있지만, 최근 연구에서 흥미를 가지는 시료들은 일반적으로 매우 작은 단결정이나 박막형태로 존재한다.

이러한 문제해결을 위한 다른 방법으로, C_{add} 의 크기를 줄이는 것이 있다. 지금까지 전세계의 다양한 연구진들이 C_{add} 의 크기를 줄이기 위해서 노력해왔다. 그 가운데에서 Si-N 기반 마이크로칼로리미터에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다[39].

지금까지 우리 연구진에서는 Si-N 기반 마이크로칼로리미터를 직접 제작하여 시료의 비열을 구하고 분석하여왔다[40]. 하지만 기존 마이크로칼로리미터의 열 시뮬레이션 결과, 등온 영역에서 온도 차이가 존재하는 것을 확인하였다[그림 A-1]. 이러한 온도 차이를 극복하고자 마이크로칼로리미터의 히터와 센서(heater and sensor) 구조를 기존의 비대칭형태에서 대칭형태로 수정하여 시뮬레이션을 수행하였고, 그 결과 등온 영역에서의 온도 차이가 거의 없는 것을 확인하였다. 또한 새로운 형태의 구조와 함께, Si-N 막 두께와 등온 영역의 금 막의 두께를 줄여서 반도체 공정을 진행하여 제작한 C_{add} 의 크기가 기존의 25 % 수준으로 작아진 약 5×10^{-6} J/K 임을 실험을 통하여 확인하였다. 이러한 우수한 등온영역과 기존보다 작아진 C_{add} 를 가지는 새로운 형태의 마이크로칼로리미터를 이용하여 아주 작은 크기(1 mg 이하)를 가지는 시료의 비열을 보다 정확히 측정할 수 있을 것으로 예상된다.

2. Simulation

우리는 기존의 마이크로칼로리미터(TypeIII)와 새롭게 디자인한 마이크로칼로리미터(TypeIV)를 시뮬레이션을 이용하여 등온영역의 온도 차이를 비교하였다. 먼저 시뮬레이션 프로그램으로는 ComsolTM의 Multiphysics 3.4 프로그램을 이용하였다. 이 프로그램을 이용하여 여러 가지 시뮬레이션을 할 수 있다. 예를 들어, 열 전달, 대류와 확산, 전자기장 효과, 유체 역학, 구조 역학 등을 분석할 수 있다. 우리는 열 전달 모듈에서 general heat transfer 모델을 이용하였다. 이 모델은 전도, 대류 그리고 복사에 의한 열 전달을 2차원 구조에서 분석할 수 있는 모델이다. 이번 장에서는 Multiphysics 3.4 프로그램을 이용한 마이크로칼로리미터의 시뮬레이션을 수행하는 방법에 대해서 설명하도록 하겠다.

(a) 2차원 구조 분석을 수행하여야 하므로 2차원 geometry가 필요하다. 우리는 2차원 geometry를 CAD를 이용하여 작도하였다. 작도한 CAD 파일을 프로그램에서 불러오기 위해서 File\Import\Cad data from file... 을 선택한다. 여기서 중요한 것은 Options\Try forming solids를 선택해주어야 CAD geometry가 깨지지 않고 불러와진다.

(b) Geometry를 불러온 후, Physics\Subdomain setting을 선택한 후, Groups에서 새로운 groups을 만든다. TypeIV 마이크로칼로리미터의 경우 6가지의 group이 존재한다(Si-N layer, Outside thermometer, Outside heater, Isothermal area, Thermometer, Heater).

(c) Subdomains을 선택 후 실제 geometry와 subdomain을 같은 것끼리 맞춰지게끔 선택한다. 그런 후, 하단의 group을 선택하여 각각의 group과 geometry가 일치하는지를 확인한다.

(d) 이제 group과 domain 설정은 끝났고, Init를 눌러 초기 온도(Kelvin)를 지정해준다.

(e) Conduction(전도)와 convection(대류)를 선택하는 메뉴가 있는데, 마이크로칼로리미터는 대부분 고진공(10^{-5} mbar 이하)에서 실험을 수행하므로, convection은 고려하지 않는다. Conduction의 경우 Library material을 선택하여 금속에서부터 반도체공정의 절연 물질까지 다양한 종류가 있다. TypeIV의 경우 적층구조(Si-N, SiO₂, Au 등)이므로 library를 이용하지 않고, 열전도도(thermal conductivity)와 두께를 고려하여 열전도율(thermal conductance)을 계산하여 각각의 group의 thermal conductivity란에 기입한다.

(f) Physics\Boundary settings을 선택한다. Groups을 따로 지정해줄 필요없이 초기 온도(T_0)를 입력해준다.

(g) 이제 시뮬레이션을 실행시키면 된다. 실행시키기 전에 메뉴바 중간의 세모아이콘(initialize mesh)를 실행해준다. Mesh가

잡혀있는 것을 확인 후, Solve\Solve problem을 실행시킨다.

우리는 위의 시뮬레이션 방법을 이용하여 기존의 TypeⅢ와 새롭게 디자인 한 TypeⅣ의 시뮬레이션을 수행하였다. 그림 A-1은 시뮬레이션에 사용된 마이크로칼로리미터의 구조와, 정보를 모은 것이다. TypeⅢ의 비대칭(Asymmetry)구조와 금(Au) 히터, 센서를 사용한 것에 반해, TypeⅣ는 원형의 백금(Pt) 히터, 센서를 사용하였다. 이를 통하여 등온영역이 보다 고른 온도분포를 나타낸다. 또한 등온영역의 두께가 기존의 1200 nm에서 900 nm로 줄어서 C_{add} 는 줄었지만, SiO_2 를 추가로 사용하여 보다 튼튼한 막질을 가진다.

그림 A-2는 그림 A-1의 정보를 이용하여 TypeⅢ와 TypeⅣ의 시뮬레이션을 수행한 결과이다. TypeⅢ의 경우 등온영역에 온도 차이가 있지만, TypeⅣ의 경우 우수한 등온영역을 가진다.

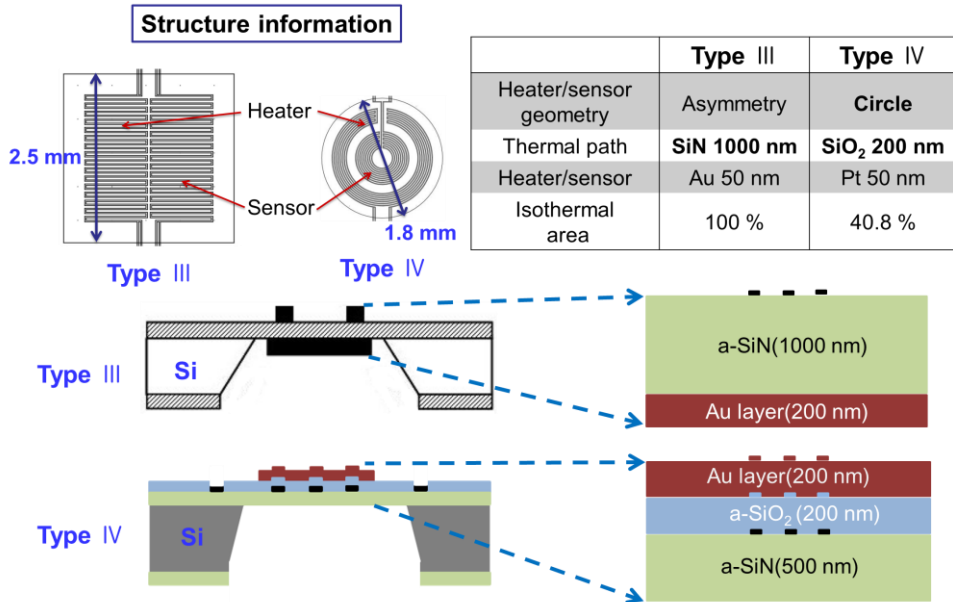


그림 A-1 TypeⅢ와 TypeⅣ 마이크로칼로리미터의 구조 비교. TypeⅢ의 비대칭 (Asymmetry) 구조와 금 (Au) 히터, 센서를 사용한 것에 반해, TypeⅣ는 원형의 백금 (Pt) 히터, 센서를 사용하였다. 이를 통하여 TypeⅣ 마이크로칼로리미터가 등온영역에서 보다 높은 온도 분포를 보여준다. 또한 등온 영역의 두께가 기존의 1200 nm에서 900 nm로 줄어서 C_{add} 는 줄었지만, SiO₂를 추가로 사용하여 보다 튼튼한 막질을 가진다.

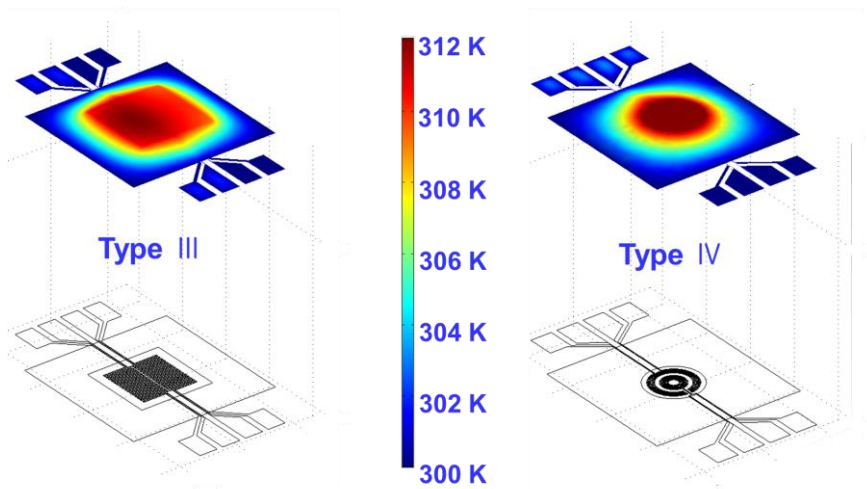


그림 A-2 TypeⅢ와 TypeⅣ 마이크로칼로리미터의 시뮬레이션 결과.
TypeⅢ의 경우 등온 영역에 온도 차이가 있지만, TypeⅣ의 경우 등온
영역에 온도 차이가 거의 없다.

3. Fabrication

우리는 시뮬레이션 결과 우수한 등온영역을 보여주는 TypeIV 마이크로칼로리미터를 반도체 공정(MEMS:Micro-Electro-Mechanical-Systems)을 이용하여 제작하였다. 이 공정에서는 총 4장의 mask를 제작하여 이용하였다. 주된 공정은 대전의 국가나노종합팩센터(National Nanofab Center)를 이용하였고, 마지막 Si bulk 에칭 작업을 연구실에서 직접 수행하였다. 이번 장에서는 반도체 공정 과정을 간략히 설명하겠다. 전반적인 공정 과정을 그림 A-3에 간략히 정리하였다.

(a) 4인치 Si single 또는 double polished 웨이퍼를 준비한다. 이때 웨이퍼의 orientation이 (100)이어야 마지막 Si bulk 에칭시 KOH 용액을 사용하여 Si-bulk 에칭을 할 수 있다.

(b) 준비된 웨이퍼의 양면에 LPCVD(Low-pressure chemical vapor deposition)을 이용하여 low-stress Si-N 500 nm를 증착한다.

(c) 웨이퍼의 한 면에 Pt/Ti (50/5 nm)를 증착한다. 이러한 금속 증착 과정에서는 일반적인 photolithographic 기술을 이용한다. 이 과정에서 mask1을 사용한다.

(d) Pt/Ti를 증착한 면에 SiO₂ (200 nm)를 절연 용도로 증착한다.

SiO₂는 Pt/Ti와 다음 공정의 Au (200 nm) 막과의 절연 역할을 한다. SiO₂가 200 nm 이하로 증착 될 경우 공정 과정에 가해진 압력등으로 Pt와 Au막이 단선될 수 있다.

(e) SiO₂ 막 위에 Au (200 nm)를 증온 영역으로 올린다. 여기서 Au 막은 증온 영역의 고른 온도 분포를 위함이다. 이 때 mask2를 사용한다.

(f) SiO₂에 덮혀 있는 전극을 노출 시키기 위해 mask3와 BOE 용액을 이용하여 SiO₂를 에칭한다.

(g) 웨이퍼 뒷 면의 Si-N를 mask4를 이용하여 제거한다.

(h) Si-bulk를 KOH 용액을 이용하여서 에칭한다.

- Si-bulk 에칭시 주의할 점

TypeIV의 경우 SiO₂가 Pt heater, sensor와 Au 막간의 절연 역할로 사용되었다. 하지만 Si-bulk를 에칭시 사용하는 KOH 용액이 SiO₂를 에칭한다는 것에 주의하여야 한다. 그러므로 KOH 용액을 이용하여 에칭시 금속이 증착된 면은 KOH 용액이 닿으면 안 된다. 이러한 문제 해결을 위하여 다양한 방법이 시도되었는데, 우리가 성공한 방법은 간단한 플라스틱 통과 실리콘수지를 이용하여 웨이퍼의 금속면을 밀봉하는 것이다. 하지만 약 90 °C의 KOH 용액에서 밀봉된 플라스틱통 내부의 압력 증가로 인하여, Si-N 막이 약해져서 KOH 용액이 침투할 수 있다. 이러한 문제 해결을 위한 방법으로 플라스틱통 내부에 구멍을 내서 압력을 대기압과 일정하게 유지시키면서, KOH 용액의 농도와 에칭 시간을 계산하여,

에칭 마지막 부분에 Si-N 막의 상태를 수시로 모니터링 하여야 한다. 그림 A-3에 공정이 완료된 TypeIV 마이크로칼로리미터의 사진을 나타내었다.

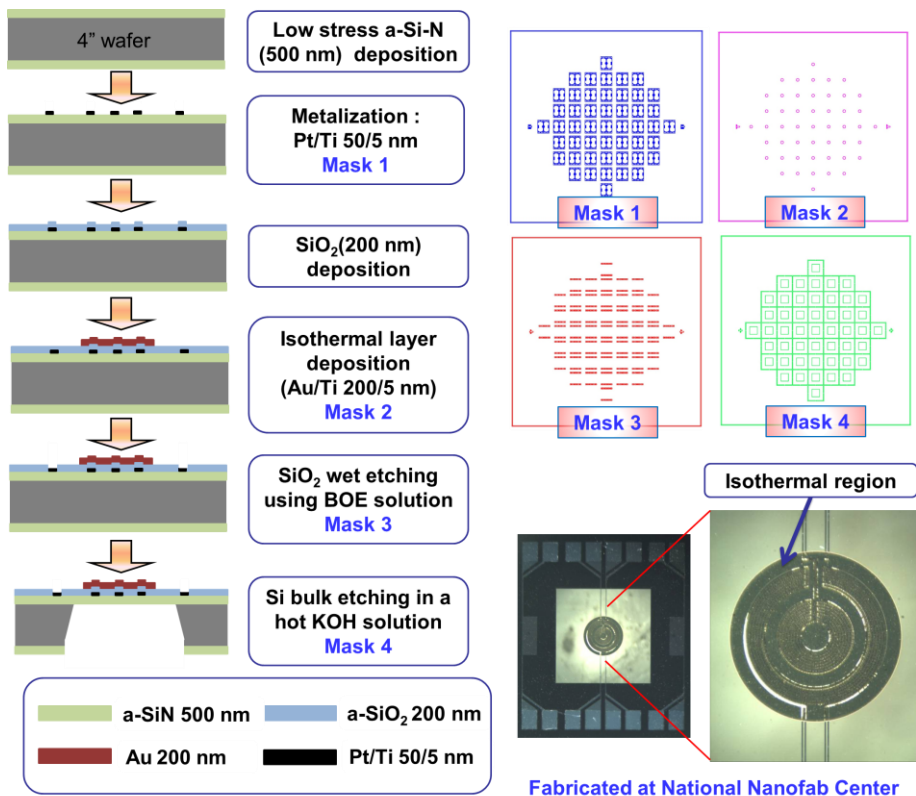
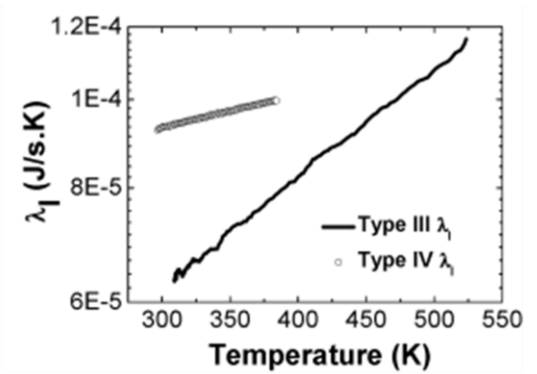
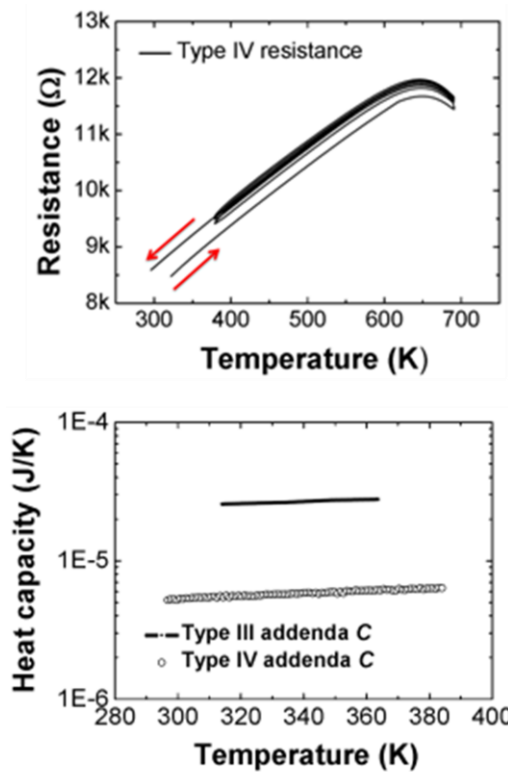


그림 A-3 TypeIV 마이크로칼로리미터의 공정 과정과 사용한 마스크, 그리고 공정이 끝난 마이크로칼로리미터의 사진.

4. Properties of typeIV microcalorimeter

공정이 완료된 TypeIV 마이크로칼로리미터를 이용하여 sensor calibration과 C_{add} 를 측정하였다. 이를 이용하여 계산값과 측정을 통한 C_{add} 결과를 비교하였다. TypeIII와 TypeIV 모두 계산값보다 실험값이 더 크게 나왔는데 이는 공정과정의 오차와 사용된 재료의 특성 차이에서 온다고 예상한다. 그림 A-4는 TypeIV 마이크로칼로리미터를 이용하여 sensor의 저항과 C_{add} 를 측정하고 계산한 결과이다.

먼저 마이크로칼로리미터의 calibration을 위하여 300–700 K 온도 구간에서 수 차례 저항을 측정하였다. 몇 차례 왕복 과정을 거치면서 저항 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있는데, Pt heater, sensor가 열적으로 상당히 안정적이라는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 측정한 C_{add} 가 기존의 TypeIII 대비하여 25 % 정도의 작은 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 반면에 마이크로칼로리미터와 외부와의 열 출입을 나타내는 λ_1 은 TypeIV가 TypeIII보다 크면서 온도에 대한 기울기값도 다른데, 이에 대한 정확한 해석을 위한 보충 실험이 현재 진행중이다. 앞으로 측정한 C_{add} 를 이용하여 NIST Al_2O_3 시료의 정확한 비열값을 측정, TypeIV 마이크로칼로리미터의 민감도 향상을 확인할 것이다.



Addenda C at 300K (J/K)		
	Type III	Type IV
Calculation value	1.60×10^{-5}	4.88×10^{-6}
Real value	2.52×10^{-5}	5.13×10^{-6}

Material	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$C_p(\text{J/K.kg})$
a-SiN	2900	710
a-SiO ₂	2650	740
Au	19300	129
Pt	21450	130

그림 A-4 TypeIV 마이크로칼로리미터를 이용하여 calibration한 결과와 C_{add} 를 보여준다. C_{add} 가 기존의 TypeIII 대비하여 25 % 정도의 작은 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

Abstract

Low temperature electron transport properties and
high temperature thermal stability studies on the
transparent conducting oxide (Ba,La)SnO₃

Woong-Jhae Lee

Department of Physics and Astronomy

The Graduate School

Seoul National University

Recently transparent conducting oxides (TCOs) and transparent oxide semiconductors (TOSs) are increasingly demand for a variety of optoelectronic devices because they exhibit high electrical conductivity, high optical transmittance in the visible region and high reflectance in the infrared (IR) region. BaSnO₃ is a semiconducting oxide with a large band gap of 3.1 eV. Herein, we growth La doped BaSnO₃ single crystals with flux method. The grown single crystals of BaSnO₃ and (Ba,La)SnO₃ are about 1–2 mm in size and maintain optical transparency. Temperature-dependent resistivity was

investigated by the conventional four-probe method in the temperature range of 2–870 K. We also used the five-wire configuration to investigate the Hall effect in the temperature range of 2–300 K. We have found that La-doped perovskite BaSnO₃ retains high-level of optical transparency and exhibits unprecedentedly high mobility of, $\sim 320 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, at room temperature. We also show that resistance of (Ba,La)SnO₃ changes nearly 10 % even after a thermal cycle to 580 °C in oxygen and argon, pointing to an unusual stability of oxygen atoms and great potential for realizing transparent fast optoelectronic applications. The exponential decay of resistance at a constant temperature under Ar atmosphere can be described with two diffusion constants originated from the grain boundary and volume. Along these intrinsic transparency, high mobility and oxygen stability, (Ba,La)SnO₃ will offer great potential for transparent, high-frequency and high power electronic devices.

Keywords : Transparent conducting oxide, (Ba,La)SnO₃, Perovskite, High mobility, Transport

Student number : 2010–23150